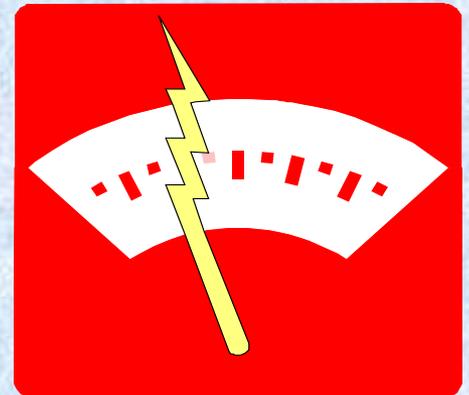


Técnicas Instrumentales de Análisis

Índice

- Fundamentos
- Clasificación de las Técnicas Instrumentales
- Componentes Fundamentales de un Instrumento Analítico
- Relación Señal Analítica - Concentración
- Características Analíticas de los Métodos





Bibliografía

1. SKOOG, HOLLER & NIEMAN " Principios de Análisis Instrumental", Ed. Mc.Graw Hill, Madrid 2003
2. HARRIS, D. C. "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Reverté, Barcelona, 2007
3. R. COMPAÑÓ Y A. RIOS, "Garantía de calidad en los laboratorios analíticos", Ed. Síntesis, Madrid 2003
4. http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium, (01-10-2017)

Clasificación de técnicas instrumentales

- Espectroscópicas
- No espectroscópicas
- Electroquímicas
- Otras técnicas
- Cromatográficas

Técnicas Instrumentales Ópticas Espectroscópicas

Propiedad Física medida	Técnica analítica basada en la medición de la propiedad	
ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN	ESPECIES ABSORBENTES: MOLÉCULAS	Espectrofotometría UV-Visible Infrarrojo RSE (microondas) RMN (ondas radio)
	ESPECIES ABSORBENTES: ÁTOMOS	Rayos X Espectrofotometría de A.A. (UV-Visible)
EMISIÓN DE LA RADIACIÓN	ESPECIES EMISORAS: MOLÉCULAS	Fluorescencia Fosforescencia Espectroscopía Raman
	ESPECIES EMISORAS: ÁTOMOS	Espectroscopía de emisión (UV-VIS, Rayos X) Fluorescencia atómica

Técnicas Instrumentales Ópticas No Espectroscópicas

Propiedad Física medida	Técnica analítica basada en la medición de la propiedad
DISPERSIÓN	Turbidimetría Nefelometría Espectroscopía Raman
REFRACCIÓN	Refractometría Interferometría
DIFRACCIÓN	De Rayos X De electrones
ROTACIÓN	Polarimetría Dispersión rotatoria óptica Dicroísmo circular

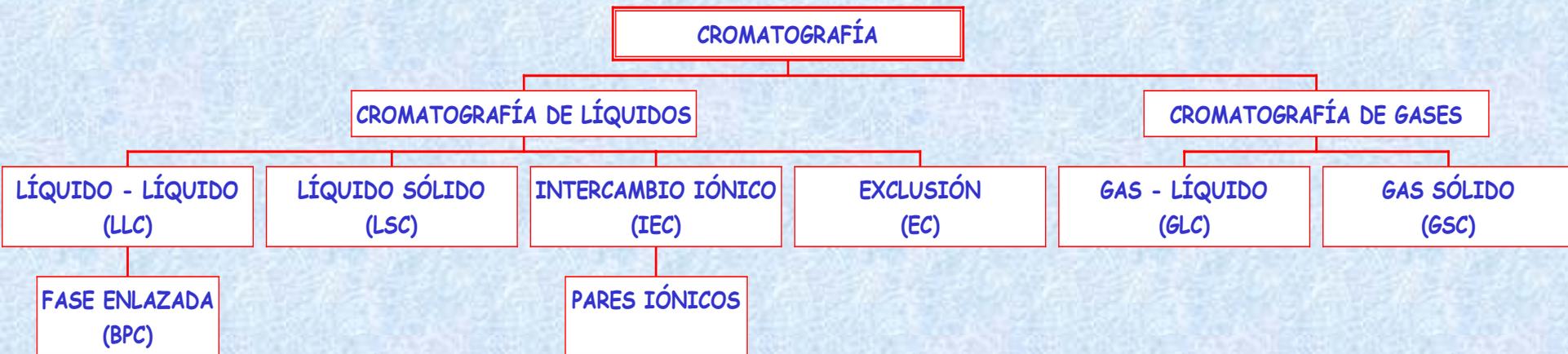
Técnicas Instrumentales Electroanalíticas

Propiedad Física medida	Técnica analítica basada en la medición de la propiedad
POTENCIAL ELÉCTRICO	Potenciometría Cronopotenciometría
CARGA ELÉCTRICA	Culombimetría
CORRIENTE ELÉCTRICA	Polarografía Amperometría
RESISTENCIA ELÉCTRICA	Conductimetría

Otras Técnicas Instrumentales

Propiedad Física medida	Técnica analítica basada en la medición de la propiedad
RELACIÓN MASA / CARGA	Espectrometría de masas
VELOCIDAD DE REACCIÓN	Métodos cinéticos
PROPIEDADES TÉRMICAS	Conductividad Térmica Entalpía
RADIOACTIVIDAD	Activación neutrónica Dilución isotópica

Técnicas Cromatográficas

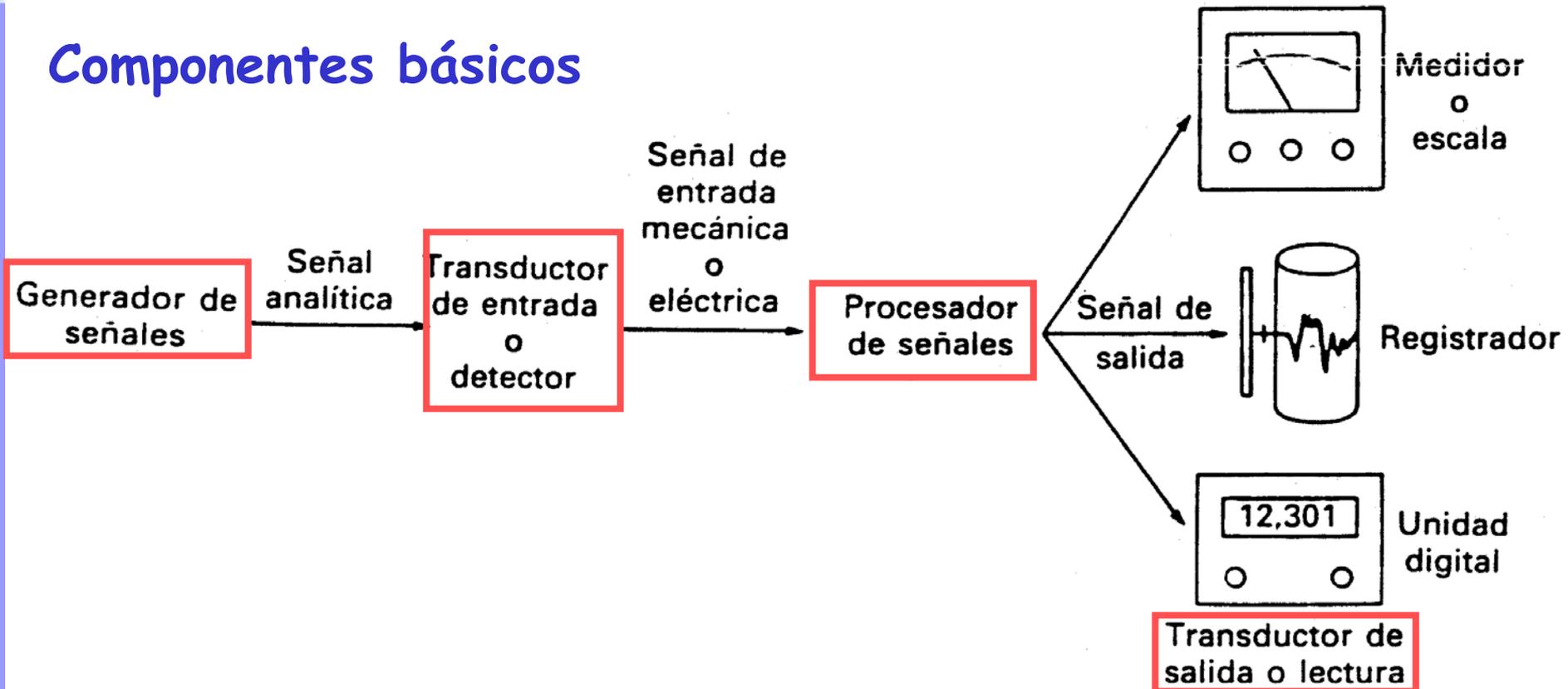


Componentes fundamentales de un instrumento analítico

Dispositivo que permite transformar una señal que no es directamente detectable por el analista en otra que si lo es

- ◆ El número y la calidad de las transformaciones realizadas dependerá de la calidad y de la cantidad de los datos obtenidos a partir de la muestra objeto de análisis

Componentes básicos



Generador de señales

Produce una señal que se emplea para transferir información del analito a los módulos eléctricos del instrumento

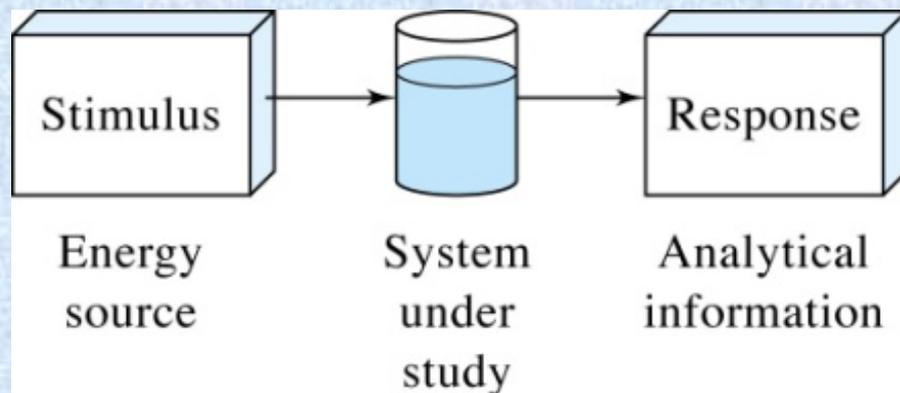
Métodos para generar la señal

- Aplicación de una señal externa a la muestra y modificación posterior de esta señal por parte del analito
- Creación de un ambiente tal, entorno a la muestra, que el analito produzca una señal medible

El generador de señales es **único** para cada tipo de instrumento

Para su **diseño** deben conocerse

- ▶ Propiedades físicas de los componentes del instrumento
- ▶ Propiedades químicas del analito y
- ▶ Las características de la matriz



Transductor de entrada

- Dispositivo que convierte un tipo de energía (señal) en otro
- Si actúan sobre una señal química se llaman DETECTORES
 - ◆ Su calidad y capacidad va a limitar el funcionamiento del instrumento

Cantidad física medida	Transductor de entrada	Salida eléctrica
Concentración o actividad de especies electroactivas	Celda polarográfica	Corriente
Actividad iónica en disolución	Electrodo selectivo de iones	Voltaje
Intensidad luminosa	Fototubo Fotodiodo	Corriente
Temperatura	Termistor Termopar	Resistencia Voltaje

Procesador de señal

Recibe la información del detector y la convierte eléctricamente en otra que se adecue al dispositivo de lectura

- ◆ El detector empleado y la forma final de la información deseada va a determinar la composición electrónica de este módulo

Transformadores de la señal eléctrica

Conversión analógica - digital
Conversión digital - analógica
Conversión voltaje - corriente
Conversión corriente - voltaje
Conversión voltaje - frecuencia
Conversión logarítmico - aritmética
Conversión antilogarítmica - aritmética

Amplificación
Filtrado
Comparación
Atenuación
Rectificación

Derivación
Integración
Adición
Conteo

Transductor de salida

Convierte la señal eléctrica procesada en una señal que puede ser entendida por un observador humano

Transductores de salida

Impresora alfanumérica

Medidor analógico

Medidor digital

Disco duro

Registradores de tira continua (y - t)

Registros (x - y)

Monitores de vídeo

Osciloscopios

Componentes de Instrumentos

Instrumento	Generador de señal	Señal analítica	Transductor de entrada	Señal transducida	Procesador de señal	Lectura
Fotómetro	Lámpara de tungsteno, filtro de vidrio, muestra	Haz de luz atenuado	Fotocélula	Corriente eléctrica	Ninguno	Medidor de corriente
Espectrómetro de emisión atómica	Llama, monocromador, cortador, muestra	Radiación UV o visible	Tubo fotomultiplicador	Potencial eléctrico	Amplificador, desmodulador	Registrador sobre papel
Coulombímetro	Fuente de corriente continua, muestra	Corriente de la celda	Electrodos	Corriente eléctrica	Amplificador	Registrador sobre papel
Medidor de pH	Muestra	Actividad del ion hidrógeno	Electrodos de vidrio y de calomelanos	Potencial eléctrico	Amplificador, digitalizador	Unidad digital
Difractómetro de rayos X para polvo	Tubo de rayos X, muestra	Radiación difractada	Película fotográfica	Imagen latente	Revelador químico	Imágenes ennegrecidas en una película
Comparador de color	Luz solar, muestra	Color	Ojo humano	Señal del nervio óptico	Cerebro humano	Respuesta visual al color

Relación señal analítica-concentración

Las técnicas instrumentales van a medir una propiedad del analito que depende de la masa y no la masa misma
⇒ será necesario calibrar el instrumento antes de poder proceder al análisis de una muestra problema

Elección del método de calibrado

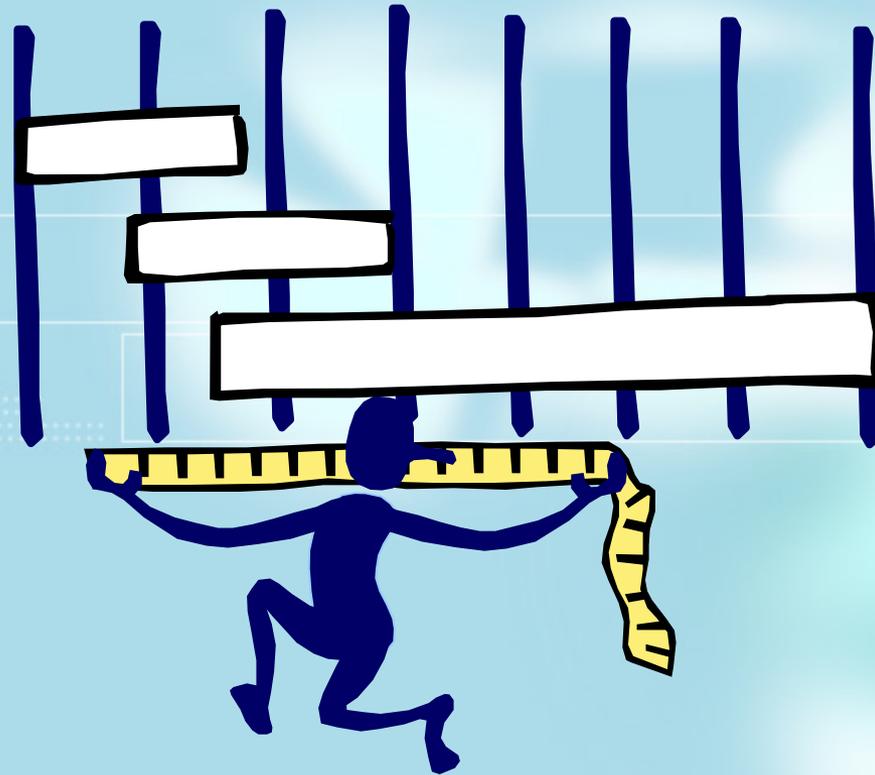
depende de

- método instrumental
- respuesta del instrumento
- interferencias presentes en la matriz
- muestra
- número de muestras a analizar

Técnicas de calibrado

- curva analítica o gráfica de calibrado
- método de las adiciones estándar
- método de estándar interno

CALIBRACIÓN



TIPOS DE CALIBRACIÓN EN MEDIDAS QUÍMICAS



CALIBRACIÓN INSTRUMENTAL DE UN pHMETRO

Instrumento de medida:
pHmetro



Valor equipo

Patrones:
disoluciones reguladoras



Valor conocido

Corrección del instrumento:

$$\text{Corrección} = \text{valor conocido} - \text{valor equipo}$$

TIPOS DE CALIBRACIÓN EN MEDIDAS QUÍMICAS



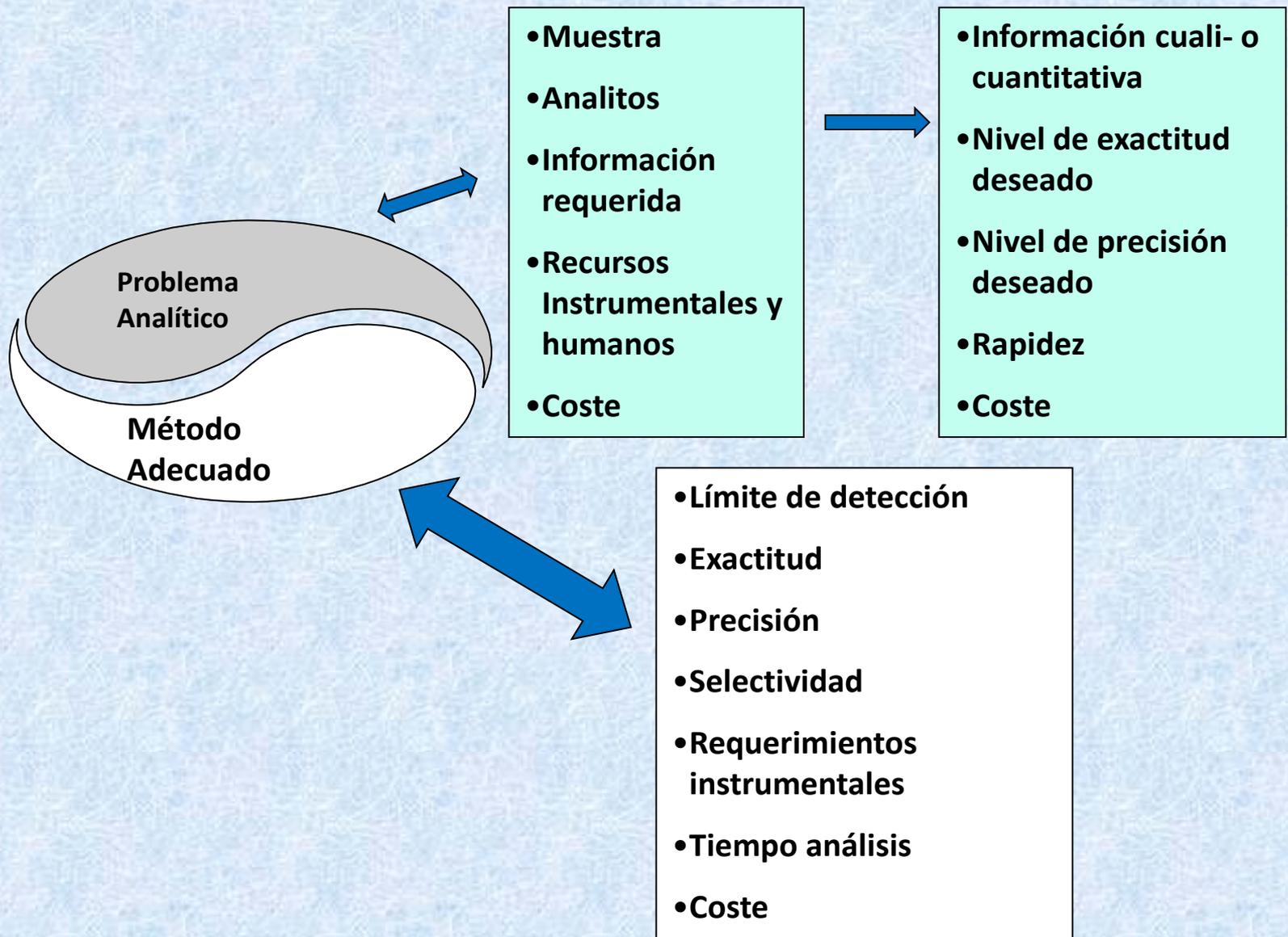
Características de un método analítico

Parámetro	Definición
Exactitud	Desviación del valor verdadero
Precisión	Reproducibilidad de las medidas
Sensibilidad	Capacidad para distinguir entre pequeñas variaciones de la concentración
Límite de detección	Mínima concentración diferenciable del blanco a un determinado nivel de probabilidad.
Intervalo dinámico lineal	Intervalo de linealidad de la curva de calibrado
Selectividad	Habilidad para diferenciar entre el analito y las interferencias
Velocidad del análisis	Tiempo requerido para la preparación y análisis de la muestra
Robustez	Habilidad para permanecer prácticamente insensible a pequeños cambios de procedimiento
Portabilidad	Facilidad para desplazar el equipo de un lado a otro
Precio	Coste del equipo, del mantenimiento y del personal

Parámetros de Calidad

Las características analíticas son consideradas parámetros de calidad

Supremos	Básicos	Complementarios
Exactitud	Límite de Detección	Coste
Representatividad	Sensibilidad	Rapidez
	Precisión	Seguridad
	Selectividad	Robustez



Ensamblaje entre problema analítico a resolver y método de análisis seleccionado

Sensibilidad

La sensibilidad un instrumento o un método es una medida de su capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias de concentración del analito

Factores limitantes

- ✚ **pendiente** de la curva de calibrado
- ✚ reproducibilidad o **precisión** del sistema de medida

Cambio de señal (y) al cambiar la cantidad de mesurando (concentración de analito) (**IUPAC**)

$$\text{sensibilidad} = \Delta y / \Delta c$$

Sensibilidad de calibración definida como la pendiente de la curva de calibrado a la concentración de interés

$$y = mc + b$$

y : señal medida

c : concentración del analito

b : señal instrumental para el blanco

m : pendiente = **sensibilidad**

👉 Ésta definición tiene el inconveniente de no tener en cuenta uno de los dos factores que determinan la sensibilidad: la precisión

Sensibilidad analítica

$$\gamma = m / \sigma_s$$

m : pendiente

σ_s : desviación estándar de las señales

 **ventaja** ser independiente de las unidades en que se mide la señal

 **desventaja** depende de la concentración ya que σ_s varía con ella

 Los métodos físicos son más sensibles que los químicos. Permiten determinar trazas

Selectividad

Denota el grado de **ausencia interferencias** debido a otras especies presentes en la matriz

-  ningún método analítico está totalmente libre de interferencias
-  métodos químicos son menos selectivos que los físicos