

Tema 2.

Contenido:

- Selección de una técnica
- Parámetro de calidad
- Señales y ruido
- Reducción de ruido

• Selección de una técnica

Hay que definir con claridad el problema analítico, es decir, que aspectos queremos conocer acerca de la muestra. En base a esto, para la elección de la muestra debemos basarnos en los siguientes parámetros:

- Tipo de análisis: Cualitativo, cuantitativo, de estructura, de superficie. ¿Qué es lo que nos interesa de la muestra? Si la sustancia es orgánica o inorgánica. Si el análisis es destructivo o no destructivo.
- Exactitud y precisión. Según la finalidad se puede o no requerir mucha exactitud.
- Cantidad de muestra disponible,
- Rango de concentración que se espera del analito.
- Posibles interferencias.
- Propiedades físicas (estado de la muestra) y químicas de la muestra.
- Numero de muestras que van a analizarse.

2.Parametros de calidad

Los parámetros de calidad más importantes y a tener en cuenta son:

- Precisión
- Exactitud
- Sensibilidad
- Limite de detección
- Intervalo de concentración aplicable
- Selectividad

Otros parámetros menos importantes son:

- Velocidad
- Facilidad y seguridad
- Habilidad o experiencia del operador
- Coste y disponibilidad del equipo necesario
- Coste de la muestra
- Contaminación en el análisis

1. **Precisión.** Grado de concordancia mutua entre los datos obtenidos de una misma forma. Mide los errores aleatorios. Se definen los siguientes parámetros:

Buena repetitividad: En las mismas condiciones(mismo laboratorio, material, condiciones de humedad y

temperatura, mismo operador) se obtiene datos parecidos, con poca dispersión.

Buena reproducibilidad: En distintas condiciones, se obtiene datos con poca dispersión.

2. **Exactitud.** Mide los errores sistemáticos. Se define como la diferencia de la mitad de los análisis realizados y el valor verdadero.

El problema está en conocer el valor verdadero de la muestra, que nunca se conoce, pero al cual nos podemos aproximar. Para ello es necesario utilizar los *MRC* (materiales de referencia certificados que son materiales preparados por la *BCR* Europea y pueden tardar en prepararlo meses e incluso llegar al año. Realizan un ejercicio de intercalibración en un laboratorio de prestigio con una muestra, luego se hace un tratamiento estadístico rechazando los datos muy distintos y se le asigna el valor verdadero lo más exacto posible.

Un inconveniente es el precio porque son caros y muchas veces no existen los *MRC* para algunas muestras. Cuando no tenemos dinero o no existen los *MRC* tenemos que utilizar distintas estrategias para conocer la exactitud como puede ser contrastando los resultados con distintos medios o laboratorios.

3. **Sensibilidad.** Mide la capacidad de discriminar pequeñas diferencias de concentración en un analito. Va a depender de dos factores: la pendiente de la curva de calibrado y de la precisión o desviación estándar. La *IUPAC* define la sensibilidad de calibración, la cual solo tiene en cuenta la pendiente de la curva de calibrado: Donde m es la pendiente de la curva de calibrado, S la señal y la señal de interferencia.

Se preparan disoluciones patrón y se le aplica la ecuación anterior.

También se define la sensibilidad analítica:

Donde m es la pendiente y s la desviación estándar.

4. **Límite de detección.** La concentración o peso mínimo de analito que puede detectarse para un nivel de confianza dado. Viene dado por la señal del balance:

S_m es pequeño y tenemos que determinar la concentración que nos da el valor de la señal mediante la ecuación de la recta:

Ejercicio. Los datos de calibración para la determinación de Pb mediante espectroscopia condujeron a la ecuación con los siguientes datos:

ppm	Repeticiones	Valor medio de S	Desviación estándar
10'0	10	11'6200	0'25
1'0	10	1'1200	0'15
0	24	0'0296	0'30

- ¿Sensibilidad de calibración?
- ¿Sensibilidad analítica a 1 y a 10 ppm?
- ¿Límite de detección?
- **Intervalo de concentración aplicable.** Intervalo de concentración en el que se puede aplicar el método. Se intenta no hacer medidas muy próximas al límite de detección ya que se tiene una desviación típica muy alta.

El límite de concentración inferior es 10 veces la desviación estándar del blanco. El límite superior es donde empieza a curvarse la recta de calibrado.

- **Selectividad.** Nos habla de la ausencia de interferencias debida a otras especies contenidas en la matriz de la muestra.

Cuando se habla de muy selectivo nos referimos a la ausencia de interferencias, esto va a depender del método y de la naturaleza de la matriz. Los métodos de espectroscopia atómica son un ejemplo de métodos muy selectivos, los de espectroscopia nuclear lo son menos, los electroanalíticos son los que menos selectividad tienen, esto es debido a que están basados en potenciales redox.

Coefficiente de selectividad:

- **Señales y Ruido**

Cualquier señal analítica lleva consigo dos tipos de información, una acerca del analito y otra que es la denominada ruido, que es información no deseada, ajena al analito, va a depender de la precisión y de la sensibilidad de la señal.

Ruido: Se le define con la letra N (del inglés Noise). Es constante e independiente de la magnitud total, es decir, va a ser independiente de la cantidad de muestra, concentración etc. Para señales pequeñas va a haber, por tanto, mucho ruido, por el contrario, en señales grandes, los ruidos son menores. Para tener un criterio global, se habla de la relación señal/ruido (S/N) y se define la magnitud del ruido como la desviación estándar de la señal medida.

NOTA: s es la desviación estándar y S la señal.

Si < 2 ó 3 se dice que visualmente es imposible distinguir la señal del ruido, es decir, no podemos afirmar que exista señal.

El ruido es una mezcla compleja de muchos factores, resolverlos completamente es prácticamente imposible.

Podemos hablar de dos tipos de ruido, el ruido químico y el ruido instrumental.

El ruido químico está controlado por variables aleatorias, que no podemos controlar a la hora de hacer un estudio. Estas variables aleatorias son:

- Temperatura y presión
- Humedad relativa
- Cambio en la intensidad de la luz
- Humos de laboratorio

El ruido instrumental se asocia a las distintas componentes del instrumento, es decir, el ruido puede proceder de las siguientes partes:

- Fuente de radiación
- Atomizador (en general suele ser la llama)
- Detector
- Procesador de la señal

Los ruidos se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- **Ruido Johnson o térmico.** Debido a la agitación térmica de los electrones o de otros transportadores de carga, sucede en condensadores, detectores, celdas electroquímicas, resistencias. Provocan heterogeneidad de carga que se transforman en variaciones del voltaje, que luego se traducen como ruido en la lectura. Solo

desaparece en el cero absoluto. La magnitud del ruido térmico se puede relacionar como:

Donde T es la temperatura absoluta, K la constante de Boltzman, R la resistencia y τ el tiempo de respuesta, que se define como el tiempo que tarda en pasar de un 10% a un 90%.

- **Ruido de Disparo.** Se origina siempre que existe una corriente de electrones o de cualquier partícula cargada a través de una unión. Lo que ocurre es el paso de cargas individuales a través de la unión. Se produce al azar. Existe una expresión que expresa esta relación:

Donde I es la intensidad, q la carga y τ el tiempo de respuesta.

- **Ruido de parpadeo.** Inversamente proporcional a la frecuencia de la señal que se está observando.
- **Ruido ambiental.** Mezcla de ruidos provenientes del entorno. Se produce porque cada conductor es una antena potencial capaz de atrapar radiaciones electromagnéticas y convertirlas en ruido. Los tipos de fuentes de radiaciones más comunes son: líneas de alimentación, emisoras (radio, TV), sistemas de encendido, motores, alumbrado, perturbaciones Ionofericas...

4. Reducción del Ruido

Lo que nos interesa es aumentar la relación S/N, esto lo conseguimos modificando los instrumentos (hardware) o bien limpiando los datos de ruido (software).

- **Método Hardware.**

- Conexión a tierra o blindaje. Reducimos el ruido de radiación ambiental aislando los conductores de los instrumentos.
- Utilización de amplificadores diferenciales o filtrado.
- Modulación y uso de amplificadores de corte de señal. Existen técnicas espectroscópicas en las que la señal que sale del atomizador (o de cualquier elemento emisor) ya viene dada con ruido. Este ruido se limpia con un conmutador, consistente en un disco giratorio situado entre la fuente y el atomizador, que nos hace discontinua la señal procedente de la fuente. El detector está preparado para que solo tenga en cuenta la radiación intermitente.
- En la espectroscopia de absorción atómica se utilizan los sistemas de doble haz, uno de ellos atraviesa la muestra y el otro no, así se eliminan las posibles fluctuaciones de la llama.

- **Método Software**

- **Promediado de conjunto.** Hacemos el estudio del máximo de absorbancia para diferentes concentraciones de un mismo compuesto, y mediante un programa de ordenador, nos dará un espectro (resultado del promedio) con menos ruido. Es decir, promedia los máximos de absorbancia entre distintas concentraciones.
- **Promediado por grupos.** Sustituimos un grupo de puntos por su media. Obteniendo un nuevo espectro, cuyos puntos son los valores medios de los diferentes grupos, con un nivel menor de ruido. Como las señales de ruido son aleatorias, al promediar se eliminan entre sí. El principal problema que plantea es que perdemos puntos al promediar.
- **Promedio de ventana móvil.** Parecida al anterior, con la diferencia que repite números al promediar, consiguiendo así perder menos puntos.
- **Filtrado digital por transformada de Fourier.**
- **Método de correlación.** Se utiliza en espectroscopia y en cromatografía. Hace una correlación de los resultados con los datos exactos de la sustancia pura que creemos que contiene la muestra.

- **Otros tipos de estrategias.**

Consiste en trabajar a una longitud de onda superior a la principal. Con esto conseguimos que la señal quede por encima del ruido. El único inconveniente que plantea es la pérdida de sensibilidad por no trabajar a la longitud de onda principal.

Análisis Instrumental. Tema 2

Página 3 de 4

© Willy. 1999

Desviación estándar:
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

n= nº de determinaciones

Desviación estándar relativa(RSD):
$$RSD = \frac{S}{\bar{X}}$$

Coefficiente de variación:
$$CV = \frac{S}{\bar{X}} 100$$

Varianza: S^2

$$S = mC + S_b$$

$$S_b$$

$$\gamma = \frac{m}{s}$$

$$S_m = S_b + kS_b$$

$$S = mC + S_b$$

$$S = 112C_{pb} + 0312$$

$$K_{A,B} = \frac{m_b}{m_a}; K_{C,A} = \frac{m_c}{m_a}$$

$$\frac{S}{N} = \frac{\bar{x}}{s} = \frac{1}{RSD}$$

$$S = m_a (C_a + K_{B,A} C_B + K_{C,A} C_c)$$

$$S/N$$

$$r = \frac{\sqrt{4kTR}}{t_r}$$

$$r = \sqrt{\frac{2Iq}{t_r}}$$