PROPIEDADES ANALITICAS

Introducción

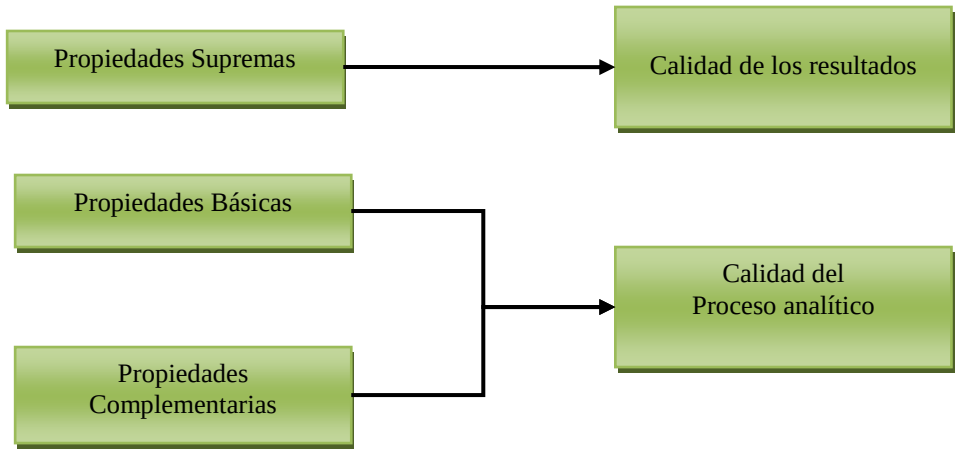
La química analítica se materializa en un conjunto de propiedades que son indicadores de la calidad, que permiten evaluar, comparar y validar la totalidad de las facetas de la misma.

Las propiedades analíticas se clasifican en tres grupos jerarquizados:

1-***Propiedades Supremas***: Exactitud y Representatividad.

2-***Propiedades Básicas***: Precisión, Sensibilidad, Selectividad y Muestreo adecuado.

3-***Propiedades Complementarias***: Rapidez, Bajo Costo y Factores Personales.



Al someter ***n*** alícuotas de una misma muestra a un proceso analítico, se obtienen ***n*** resultados. El nivel de información será de mayor calidad, cuanto mayor sea ***n***.

Propiedades Analíticas Supremas

Exactitud: es el grado de concordancia entre el valor de una determinación (x_i) o la media de ***n*** resultados y el verdadero valor del analito en la muestra en cuestión, en la práctica se sustituye el verdadero valor por el considerado como verdadero.

Representatividad: tiene connotaciones tanto cualitativas como cuantitativas y es sinónimo de coherencia, concordancia, consistencia de los resultados generados y en la totalidad de las etapas que componen el PMQ.

Propiedades Analíticas Básicas

Precisión: es el grado de concordancia entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetitiva e independientemente el mismo método analítico a diferentes alícuotas de la misma muestra.

Sensibilidad: es la capacidad para poder detectar (análisis cualitativo) o determinar (análisis cuantitativo) pequeñas concentraciones de analito en la muestra. La sensibilidad expresa la cantidad o concentración mínima de una sustancia que se puede identificar con una determinada reacción o cuantificar con una determinada técnica. Se puede cuantificar mediante dos parámetros: límite de identificación y concentración límite.

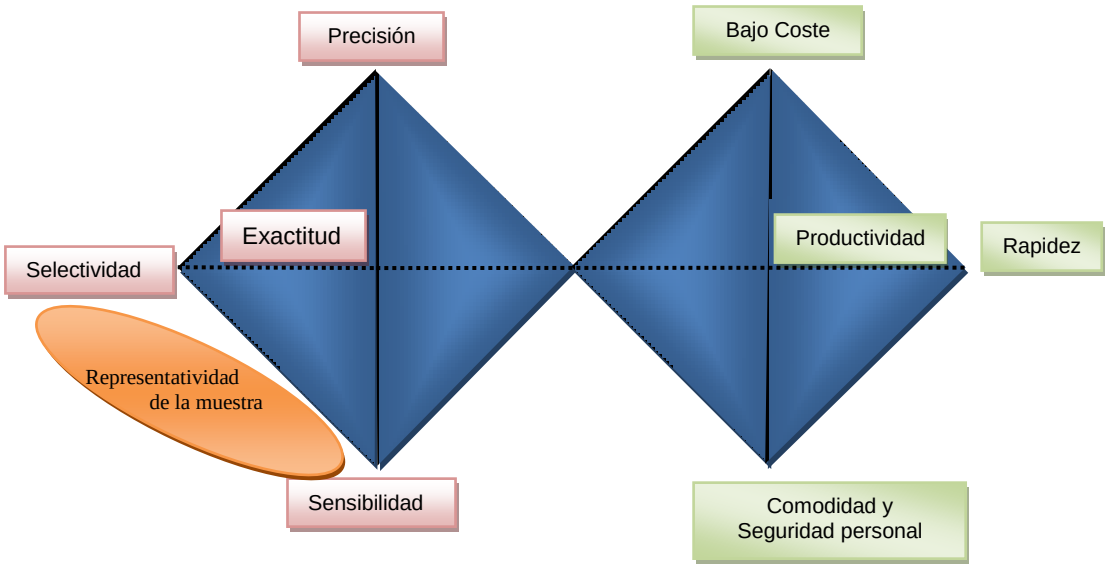
Selectividad: es la capacidad para originar resultados que dependan en forma exclusiva del analito, para su identificación o cuantificación en la muestra. La selectividad expresa el grado de interferencia de unas especies químicas en la identificación de otras. E1 caso más favorable de selectividad es aquél en el que ninguna otra especie interfiere una reacción de identificación o cuantificación y ésta es completamente característica de la sustancia con la que reacciona, se dice entonces, que dicha reacción es especifica.

Propiedades Analíticas Complementarias

Rapidez: Se refiere al tiempo de análisis que se expresa mediante la denominada *frecuencia de muestreo*, que se define como el número de muestras procesadas de forma completa por unidad de tiempo.

Costes: es un elemento sustancial de la productividad del laboratorio y por tanto del proceso analítico. Se expresa en unidades monetarias por resultado o por muestra, pueden emplearse, también otros parámetros tales como persona/hora.

Factores personales: el factor humano es trascendental en cualquier actividad en la que intervenga personal, pues, en realidad, son aspectos prácticos de gran trascendencia que también caracterizan al proceso analítico (seguridad, comodidad, propiciar creatividad, estímulo técnico y económico).



Relaciones entre Propiedades Analíticas

Tomado de Principios de ***"Principios de Química Analítica"***; *Miguel Valcárcel,* Editorial Springer-Verlag Ibérica, S.A., Barcelona, 1999.

ERRORES EN QUIMICA ANALITICA

Es claro que cualquier resultado en química y particularmente en Química Analítica Cuantitativa carece de valor, si el mismo no es acompañado por alguna estimación del error.

Existen tres tipos de error según su magnitud, sentido, causa que lo provoca y la referencia que se toma para establecer las diferencias que implican. Ellos son: ***aleatorio, sistemático y craso***. Veamos cada uno con más detalles.

El error ***craso*** o ***espurio***, es debido a causas como: contaminación de reactivos supuestamente puros; pérdida accidental de muestra; ruptura de un instrumento; medidas erróneas de volúmenes, masas, etc. Este es detectado muy fácilmente y no hay otra alternativa que eliminarlo o en su defecto realizar nuevamente la experimentación.

Los otros dos tipos de error pueden visualizarse mejor con una situación experimental real. Cuatro estudiantes realizan un experimento en el cual exactamente 10 mL de NaOH exactamente 0,1 M, es titulado con exactamente 10 mL de HCl 0,1 M. Cada estudiante realiza cinco réplicas cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

Los resultados obtenidos por el estudiante A tienen dos características muy importantes:

1) los resultados están muy próximos por lo que podríamos decir que el experimento es ***reproducible***.

2) sabemos que el resultado correcto es 10 mL, por lo que estos resultados son algo altos. Es decir, los resultados tienen muy baja dispersión, pero la media está algo alejada del valor real.

Para el estudiante B en cambio, el valor medio (10,00 mL) que se corresponde con el real y decimos que es exacto, sin embargo, los datos están muy dispersos en torno a la media.

En el caso del estudiante C, el valor de la media es 9,62 mL, presenta mucha dispersión y un valor medio alejado del verdadero.

En el caso del estudiante D, con un valor medio de 10,00 mL, el cual coincide con el valor real y con poca dispersión de los valores.

Valor medio mL	Lecturas	Calidad del resultado
A (10,64 mL)	10,8	Preciso Inexacto
	10,7	
	10,9	
	10,8	
	10,0	
B Valor medio (10,00 mL)	9,5	Exacto Impreciso
	10,5	
	10,0	
	9,5	
	10,5	
C Valor medio (9,62 mL)	10,0	Inexacto Impreciso
	9,5	
	10,5	
	8,8	
	9,3	
D Valor medio (10,00 mL)	10,1	Exacto Preciso
	9,9	
	10,0	
	9,9	
	10,1	

Tabla 1. Visualización de errores aleatorios y sistemáticos. Entre paréntesis valor medio.

Es evidente entonces que aparecen dos tipos de error, uno que produce valores en ambos lados del valor medio de cada grupo de datos en forma simétrica y que se conoce como ***error aleatorio*** (indeterminado). Este afectan a la propiedad analítica ***precisión*** (o su reproducibilidad). El otro error que causa que los resultados se desvíen en un mismo sentido (más alto en este caso), es el ***error sistemáticos*** (también llamados bias) que se producen en un sentido y evidentemente afectan a la propiedad analítica ***exactitud*** dado que miden el alejamiento en más o menos del valor real.

La Organización Internacional para la Estandarización (ISO) define la exactitud como *"el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado (valor certificado)"*. Es decir, un resultado individual puede estar afectado por error aleatorio o sistemático.

En el caso B, cuatro de los cinco resultados muestran inexactitud. Sin embargo, el promedio (10,00 mL) es muy exacto. Esto indicaría que la inexactitud de los resultados individuales se debe a un error aleatorio y no a sistemático. En cambio en el caso A, la inexactitud puede deberse a un error sistemático dada la excelente precisión de los resultados.

El la Figura 34 se puede observar claramente la diferencia entre precisión y exactitud.

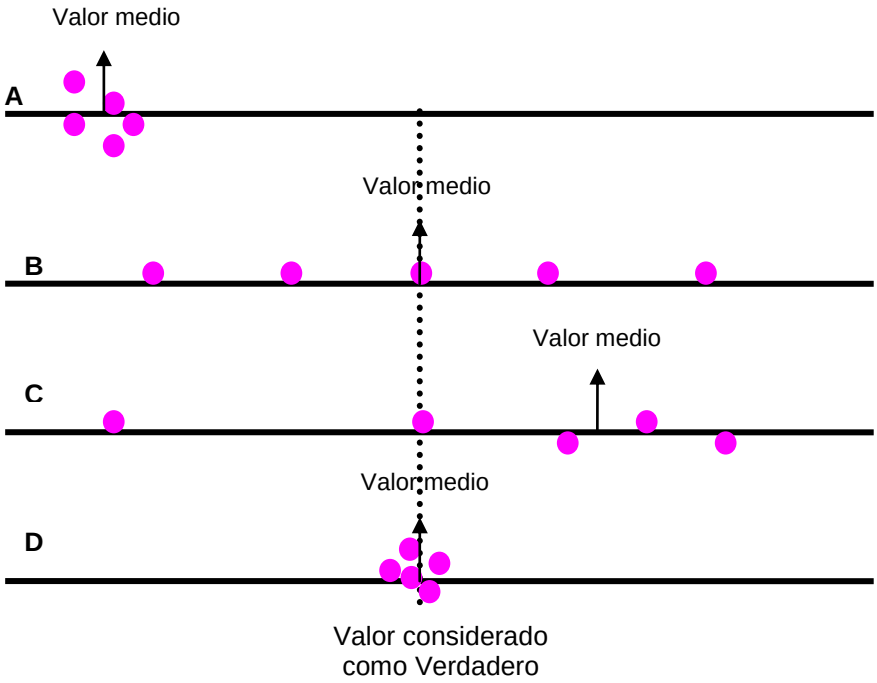


Figura 34

ASPECTOS GENERALES DE LA CALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

La Calidad se puede definir como *"el conjunto de características, propiedades, atributos o capacidades de una entidad, que la hacen mejor, igual o peor que otras entidades del mismo tipo".* Asimismo, y desde un punto de vista práctico la calidad comprende *"todas las características que la capacitan para satisfacer las necesidades específicas o implícitas impuestas por el cliente o la legislación".*

Un laboratorio de análisis químico o bioquímico corresponde a la entidad, y puede pertenecer a un organismo gubernamental (municipio, universidad, etc.) o privado (fábrica).

Para llevar a cabo la tarea son necesarias las comparaciones a través de los indicadores de calidad, los que a su vez pueden ser cuali y cuantitativos.

Por entidad entendemos: productos, servicios, sistemas.

La calidad puede ser interna o externa. La primera corresponde a la planificada y alcanzada por un laboratorio mientras que la segunda le pertenece al "cliente" y es la requerida o eventualmente percibida.

La calidad interna (analítica) tiene varios componentes (en orden jerárquico): 1) Calidad de los resultados; 2) Calidad de los procesos de medida químicos (PMQs); 3) Calidad del trabajo y su organización; 4) Calidad de las herramientas analíticas; 4a) Metodológicas (calibración); 4b) Materiales (instrumental).

Concepto Integral de Trazabilidad

Definición: Habilidad para trazar (rastrear, conocer) la historia, aplicación y ubicación de un item (entidad, actividad) por medio de identificaciones registradas. Por item entendemos, producto, proceso, metodología, servicio, organización.

En forma genérica podemos decir que la trazabilidad es un concepto "abstracto" y equivale a otros conceptos habituales como:

1. Honestidad en el campo social

2. Rentabilidad en el campo económico

3. Calidad del proceso de medida y los resultados generados

Este último concepto está vinculado directamente con la Química Analítica ya que se han introducido a los laboratorios analíticos en los sistemas de calidad internacional para el reconocimiento mutuo de los resultados de laboratorios diferentes.

La calidad no tiene relación con emplear métodos oficiales o estándares. Es necesario proceder a la **validación de la metodología** que consiste en "demostrar" que un resultado producido por una metodología es: confiable, reproducible y apropiado para la aplicación requerida. Además, la aplicación de un buen método no garantiza su calidad, la cual debe ser probada.

El enfoque está orientado hacia:

- Producto. (Historia de la producción, origen de los materiales, piezas, etc.)
- Calibración. (Relación de equipos con estándares nacionales, internacionales, primarios, constantes o propiedades físicas básicas, materiales de referencia).
- Adquisición de datos. (Generación de datos y cálculos en el bucle de calidad lo que conduce a los requerimientos de calidad para la entidad).

Trazabilidad: Materiales de Referencia (MR)

Como es conocido un resultado analítico se origina desde un proceso de medida, el que está compuesto por una serie de etapas independientes. La medición correcta implica la comparación con referencias bien establecidas (estándares) con el fin de transformar los datos obtenidos en información de utilidad plena, esto es, comprensibles, comparables y equiparables.

Esta comparación (o vinculación) puede hacerse en forma directa en los métodos calculables y sobre la base del peso de muestra, volumen de reactivo titulante, peso de precipitado, etc. y en los métodos relativos donde se compara la muestra con una serie de patrones de composición conocida. El valor en la muestra se determina por interpolación.

La vinculación se puede hacer también a través de un Material de Referencia Certificado cuya matriz es de composición conocida similar a la muestra y la concentración de la sustancia certificada. Son los métodos comparativos.

Si la vinculación se realiza a través de una cadena ininterrumpida de actividades de comparación con estándares apropiados, se habla entonces de TRAZABILIDAD. El significado más genérico de trazabilidad es su relación con el *rastreo o seguimiento* y le corresponde a la ISO.

Tipos de Estándares y su Trazabilidad

En el ámbito de las medidas químicas (relevantes al análisis químico) los estándares pueden ordenarse de acuerdo a su significado relativo:

1. Estándares básicos, coinciden con las unidades básicas del sistema internacional (SI): tiempo (segundo); longitud (metro); corriente eléctrica (amperio); temperatura (ºK); cantidad de sustancia (mol); masa (Kg); intensidad lumínica (candela). Nos interesan particularmente las unidades de masa y cantidad de sustancia. El mol que es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, iones electrones y otras partículas o grupos específicos de partículas) como las contenidas en 0,012 Kg del isótopo carbono-12 (C-12).

2. Estándares químicos, que son el vínculo entre los estándares básicos y los químico analíticos usados en la práctica. El C-12 es un estándar químico, relacionado con el mol y usado para el cálculo del resto de los pesos atómicos, que son los estándares químicos más ampliamente usados.

3. Estándares químico-analíticos. En la práctica son los que se emplean por lo que merecen una consideración especial.

Estándares (Patrones) Químico-Analíticos

Estos estándares son tangibles y se obtienen desde el comercio. Son sustancias químicas (puras, mezclas naturales o artificiales) de amplio uso en química analítica. Existen dos grandes tipos: primarios y secundarios.

- ***Primarios***. Son sustancias estables y homogéneas con propiedades bien establecidas (pureza y concentración de especies). Se relacionan con los estándares químicos a través de la trazabilidad.
- ***Secundarios***, denominados también de trabajo. Se emplean cuando no es posible hacerlo con un primario, pero se debe establecer un vínculo de trazabilidad a través de la experimentación. De

acuerdo con la naturaleza, propósito y agente de certificación, los estándares químico analíticos se clasifican en :

1. ***Materiales de referencia*** (MRs). Tienen propiedades físicas o fisicoquímicas bien conocidas y se usan en especial para *calibrar instrumental*. Las pesas de transferencia para calibración de balanzas se incluyen en este grupo.

2. ***Sustancias puras o mezclas***. Materiales de alta pureza certificada, cuyas propiedades físicas, fisicoquímicas o químicas les permite usarlos para calibración o estandarización de un instrumento, determinación de analitos o estandarización de estándares secundarios. Muchos de ellos pueden emplearse como MRs y si tienen una propiedad o concentración de analito certificada por una institución nacional o internacional competente, como MRCs. El dicromato de potasio y el yodato de potasio son ejemplos de estas sustancias.

3. ***Materiales de Referencia Cerificados*** (MRCs).

Pueden ser sustancias puras comerciales, naturales o naturales modificadas, que han sido certificadas por organismos nacionales o internacionales reconocidos (NIST-BCR – ASTM – AOAC – BSI). Corresponden a los CRMs, las sustancias puras formuladas por fabricantes con fines comerciales (MERCK – FLUKA, etc.) que son aprobadas por una de las instituciones antes mencionadas vía pruebas de homogeneidad y análisis. Las sustancias naturales con o sin fortificación, que intentan ser lo más parecido posible a las muestras, se denominan materiales de referencia tipo matriz. Se los emplea para evaluar PMQ, aunque pueden usarse también para estandarizar una respuesta instrumental.

BIBLIOGRAFIA

1- *J. M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel* ***" A Moderm Approach to Analytical Science"*** Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Federal Republic of Germany, 2004.

2- *David Harvey*, ***" Química Analítica moderna"*** Editorial Mc Graw-Hill/Interamericana de España, S.A.U., Madrid, 2002.

3- *Miguel Valcárcel,* ***"Principios de Química Analítica"*** Editorial Springer-Verlag Ibérica, S.A., Barcelona, 1999.

4- D. Skoog, D. West y F. Holler **"Analytical Chemistry *An Introductión*"** Firth Ed., Ssunders HBJ Publishers, U.S.A., 1990.

5- D. Harris **"*Quantitative Chemical Analysis*"** Second Ed., W. Freeman and Company, N.Y., 1987.

6- *F. Burriel, S. Arribas, F. Lucenas, J. Hernandez,* ***"Química Analítica Cualitativa"*** Duodécima Edición. Paraninfo, Madrid, 1985.

7- D. Skoog y D. West, ***"Fundamentos de Química Analítica"*** Segunda Edición, Editorial Reverté, Barcelona, España, 1983.

8- H. A. Laitinen y W. Harris, ***"Chemical Análisis"*** McGraw Hill, Kogakusha Ltada., Tokio, 1975.

9- *M. Kolthoff, E. B. Sandell, S. Brucrenstein,* ***"Análisis Químico Cuantitativo"*** Ed. Nigar, Bs. As., 1972.

10- *D. Harris* ***"Exploring Chemical Analysis"*** *Second Ed., W. Freeman and Company, N.Y., 1997*

11- *S. Arribas* ***"Análisis Cualitativo Inorgánico sin el empleo del ácido sulfhídrico"*** *Tercera Edición, Paraninfo, Madrid, 1983.* un error