

## CAPÍTULO 1

# Introducción

MIGUEL A. PEÑA y MARÍA RETUERTO\*

### 1. OBJETIVOS

Uno de los factores que más han contribuido a la mejora de la calidad de vida actual es el desarrollo de nuevos materiales que han revolucionado el mundo que nos rodea. Nuevos materiales entendidos en el sentido más amplio, desde el corazón sofisticado de los potentes ordenadores actuales, hasta los aditivos de las comidas precocinadas que han permitido un cambio radical en la industria alimentaria, pasando por las gafas ultraligeras cuyo peso apenas sentimos sobre nuestra nariz. Pero este avance tecnológico, llevado cada vez más al límite, tiene su contrapartida. Los materiales se fuerzan al máximo para proporcionarnos todas estas ventajas y queremos que no fallen. No queremos que nuestro ordenador, del que nos hemos hecho altamente dependientes, se nos cuelgue en el momento más inoportuno. No queremos que nuestras gafas se rompan, aunque las golpeemos repetidamente. Y, sobre todo, no queremos que nuestros alimentos nos lleguen a envenenar por un uso inapropiado de los aditivos alimentarios.

La inspección de todas estas características pasa por un análisis y caracterización de los materiales que permita un control adecuado de su calidad, para asegurarnos que cumplen las propiedades deseadas, y que, al mismo tiempo, nos permita determinar las causas de por qué un determinado material es defectuoso, con el objetivo de mejorarlo y evitar que el problema se repita.

En esta obra pretendemos recoger tanto el fundamento teórico como el aspecto práctico de diferentes técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales, de manera que se pueda determinar, ante una muestra de un material concreto, qué información podemos obtener, como obtener esa información, y finalmente como usarla. Concretamente, son objetivos de este libro los siguientes:

- Dar una visión general de diferentes técnicas de análisis y caracterización de materiales, cuál es su fundamento teórico y sus campos de aplicación.

---

\* Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC).

- Identificar qué información se quiere obtener de una muestra concreta y de qué medios disponemos para obtenerla.
- Realizar un tratamiento adecuado de las muestras para que los resultados que se obtengan sean representativos y no se generan interpretaciones erróneas.
- De todas las técnicas tratadas, proporcionar un fundamento teórico, pero igualmente hacer hincapié en las aplicaciones prácticas.
- Mostrar como se interpretan los resultados, lo que, en algunos casos, requiere métodos muy elaborados.
- Insistir en la importancia de estar al día de las novedades en los equipos y sus componentes a través de la información que proporcionan las casas comerciales.

En este capítulo de introducción, se establecerán los conceptos de análisis y caracterización de materiales, se introducirá qué entendemos por técnicas avanzadas y métodos instrumentales, se definirán los parámetros de calidad en el análisis instrumental, se determinarán cuáles son las características generales de las diferentes técnicas tratadas en la obra y cuál es la relación entre ellas, y se describirán algunos conceptos básicos del tratamiento de muestras.

## 2. DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

El primer paso antes de iniciar el conocimiento de una materia es definir la materia que se pretende estudiar. Por ello, vamos a proceder a definir lo que entendemos por:

**Análisis:** es la distinción, y posible separación, de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios o elementos.

**Caracterización:** es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás.

Por lo tanto, el análisis pretende siempre un conocimiento más profundo de un determinado material, mientras que su caracterización es en general más limitada y puede llegar a ceñirse a uno solo de los atributos del material. Así, por ejemplo, el análisis de un material suele comprender la determinación de los diferentes átomos que forman parte de su composición, y su disposición espacial formando estructuras moleculares y/o fases cristalinas, mientras que su caracterización puede ser únicamente una medida de su acidez, de forma que permita distinguir dicho material de otros de acidez diferente.

Para terminar de completar nuestras definiciones digamos que **Material** es un término que se refiere a la realidad primaria de la que están hechas las cosas. A lo largo de la obra se hablará igualmente de **Muestra** como fragmento disponible y representativo de esa realidad primaria. La amplitud de estas definiciones explica el que el estudio de la caracterización y análisis de materiales sea un campo extremadamente abierto, que es posible afrontar desde muy diversos puntos de vista y que, por lo tanto, ninguna obra unitaria puede cubrir en su totalidad. En esta obra, aunque se ha

intentado ser lo más extenso posible, existe una decantación hacia el punto de vista de la ciencia de superficies, dada la formación de los autores en el campo de la catálisis.

La ciencia que tradicionalmente se ha ocupado de las técnicas de análisis es la **Química Analítica**. Este conjunto de técnicas forma lo que se ha dado en llamar **Métodos Clásicos** de análisis, como se verá en la siguiente sección. La presente obra no describe tales métodos. Por otra parte, el uso de una serie de propiedades de la materia, de cuyo estudio se ocupa fundamentalmente la **Química-Física**, ha dado lugar a nuevas técnicas que han permitido sobre todo la caracterización de materiales, y en muchos casos su análisis. Son los llamados **Métodos Instrumentales**, y son de los que se ocupa este libro con la denominación de **Técnicas Avanzadas**. Hay que comentar sin embargo que, aunque el fundamento de estas técnicas se encuentra en la química-física, es la química analítica la que habitualmente desarrolla los métodos de análisis correspondientes, abarcando de esta manera tanto los métodos clásicos como los instrumentales. Tal y como ya se ha mencionado, las técnicas instrumentales son aplicables tanto a la caracterización como el análisis de materiales, y, en ellas, muchas caracterizaciones son tan completas que pueden considerarse un análisis. Por ello, a lo largo de esta obra, en general análisis y caracterización son considerados como sinónimos.

La química analítica, cuyo objetivo es la determinación de la composición química de la materia, se puede dividir en

**Química Analítica Cualitativa**, que proporciona información respecto a las especies atómicas o moleculares o los grupos funcionales que existen en la muestra; y

**Química Analítica Cuantitativa**, que proporciona información respecto a la cantidad relativa o absoluta de uno o varios de estos componentes.

La realización de un análisis cuantitativo supone la realización previa de uno cualitativo, y al conjunto del análisis se le suele referir como «cuali-cuanti». Por otra parte, de la misma manera que hemos hecho para análisis, podemos definir también caracterización cualitativa y cuantitativa.

Un tercer grupo es el análisis semi-cuantitativo, en donde el interés estriba en comparar una serie de muestras y determinar únicamente en cuales la cantidad de uno de los componentes es mayor y en cuales es menor. Se trata de un análisis cuantitativo de baja precisión, pues no es necesario determinar la cantidad exacta sino solo su orden de magnitud con respecto a las demás muestras.

### 3. MÉTODOS CLÁSICOS Y MÉTODOS INSTRUMENTALES

Con el fin de comprender mejor las características de los métodos instrumentales, vamos a describir a continuación en qué consisten de manera general los **métodos clásicos** de análisis. En todos ellos existe siempre una etapa previa de preparación, que se puede dividir en dos pasos:

1. *Separación de componentes (Analitos)*. En todos los métodos clásicos y para la mayor parte de los análisis, esta etapa es imprescindible. Es necesario tener

separados los componentes de la muestra que se pretenden analizar. Cada uno de ellos recibe el nombre de **Analito**. Para ello, los métodos usuales son los de precipitación, extracción y destilación.

2. *Formación de un producto apropiado*. Este paso no es siempre necesario, depende del tipo de análisis que se desee efectuar y de las características físicas y químicas del analito. Consiste en la reacción del analito con un **Reactivo** específico para formar un **Producto** determinado.

Una vez que se ha realizado esta etapa previa, el camino es diferente en función de que se desee un análisis cualitativo o cuantitativo. En el *análisis cualitativo*, se determina una **Propiedad Física o Química** específica del analito (o del producto si es que el analito no la posee). Esta propiedad puede ser el color, el punto de fusión o de ebullición, la solubilidad, el olor, la actividad óptica, el índice de refracción, o varias de estas propiedades simultáneamente si ello es posible. Por otra parte, el *análisis cuantitativo* puede ser de dos tipos:

**Gravimétrico**, en el que se determina directamente la masa de analito o de producto. En el caso que sea un producto el que se valora, es necesario que su separación sea cuantitativa (se produzca totalmente).

**Volumétrico**, en el que se determina el volumen de reactivo. Es necesario que la reacción entre analito y reactivo sea cuantitativa, esto es, que reaccione la totalidad del analito (también se denomina en este caso reacción estequiométrica).

Como contrapunto a lo descrito sobre métodos clásicos, los métodos instrumentales se pueden dividir en dos grandes grupos. Por un lado, están las **técnicas cromatográficas de separación de alta eficacia** (gases y líquidos) que pueden substituir al primer paso de separación de analitos de los métodos clásicos. Y por otro están las **técnicas basadas en el estudio de otras propiedades físico-químicas** de la materia, diferentes de las mencionadas en el análisis cualitativo mediante métodos clásicos. De todas estas propiedades, las que más destacan son la **absorción, emisión, dispersión y difracción de radiación electromagnética o electrónica**, que dan lugar a la mayor parte de las técnicas llamadas **espectroscópicas**. Pero hay una gran variedad de propiedades físico-químicas que son usadas en el análisis instrumental, como son la conductividad (eléctrica o térmica), el potencial de electrodo, la relación carga-masa, etc.

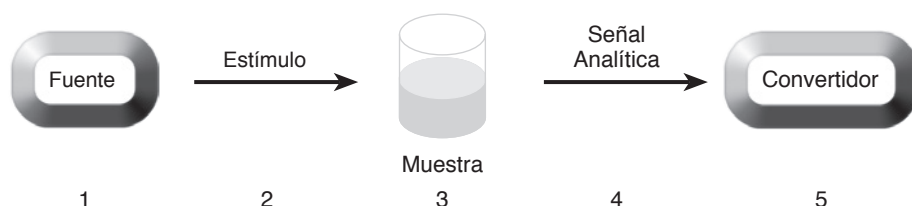
Los métodos instrumentales presentan grandes ventajas respecto a los métodos clásicos. En primer lugar, y esta es sin duda la más importante, no precisan de una separación previa de analitos, ya que las propiedades estudiadas son muy específicas y se pueden medir para un analito sin interferencias del resto. Adicionalmente, el pretratamiento de la muestra antes de realizar el análisis suele ser muy sencillo o, en algunos casos, innecesario. Permiten habitualmente realizar de manera simultánea el análisis cualitativo y cuantitativo en la misma medida. Todo ello hace que el tiempo de análisis sea mucho menor. Además, en muchos de los métodos instrumentales no se destruye la muestra, lo cual es especialmente interesante si esta es valiosa. En general son más sensibles que los métodos clásicos (detectan concentraciones más bajas de analito) y también en general son más selectivos. Estas dos últimas ventajas no siempre se dan, y para determinados

análisis los métodos clásicos son más sensibles y/o selectivos, y, en algunos casos, resultan insubstituíbles. Por ello, a pesar de las abrumadoras ventajas del análisis instrumental, los métodos clásicos no deben ser olvidados al afrontar el análisis de una muestra.

Aunque la cromatografía de alta eficacia ha sido aquí introducida como un método de separación, puede ser también considerada como un método de detección de analitos como veremos más adelante. En este caso, se debe complementar siempre con otra propiedad adicional del analito. Esta propiedad, que hace el papel de detector en cromatografía, puede ser la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la absorción de radiación electromagnética, el índice de refracción, la ionización, la captura de electrones o la relación carga-masa de iones.

#### 4. COMPONENTES DE LOS INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos instrumentales se basan en la medida de una propiedad físico-química específica del analito de interés. Esta propiedad física medible es la que denominamos **Señal Analítica**, y es la base del análisis o caracterización de una técnica instrumental. En este sentido, podemos definir un Instrumento de análisis como aquel capaz de generar una señal analítica para una determinada muestra, y convertirla en otro tipo de señal comprensible para un ser humano. Para llevar esto a cabo, los instrumentos de análisis constan de cinco componentes fundamentales (Figura 1.1):



**Figura 1.1.** Componentes de un instrumento de análisis.

1. *Generación de la señal estímulo.* Para que la muestra genere la señal analítica, es necesario estimularla con otro tipo de señal. El dispositivo que genera esta **Señal Estímulo** o excitación se denomina **Fuente**, y sus características son comunes a todos los equipos que usan el mismo tipo de señal estímulo.
2. *Acondicionamiento de la señal estímulo.* En muchas técnicas instrumentales, la señal estímulo que generan las fuentes disponibles no es adecuada para generar la señal analítica que requiere el análisis. En estos casos es necesario acondicionar dicha señal. Este acondicionamiento puede ser muy variado, e incluye elementos como los monocromadores (para la obtención de una

radiación monocromática a partir de otra policromática), los interferómetros, los aceleradores de radiación electrónica o iónica, etc.

3. *Generación de la señal analítica.* Cuando la señal estímulo acondicionada interacciona con la muestra, se produce la señal analítica. El lugar donde se produce esta interacción es el portamuestra, Este es un recipiente cuyas paredes deben cumplir únicamente la condición de dejar pasar tanto la señal estímulo como la analítica. Pero en algunos casos, como en los análisis in situ, que se comentarán más adelante, puede llegar a ser un elemento muy importante de la técnica instrumental, y de complicado diseño.
4. *Acondicionamiento de la señal analítica.* De la misma manera que ocurre con la fuente, la interacción de la señal estímulo con la muestra da lugar con mucha frecuencia a la producción de diferentes señales que enmascaran la señal analítica, por lo que es necesario un tratamiento adecuado para obtener únicamente la que es de interés para un determinado analito.
5. *Conversión de la señal analítica.* Una de las propiedades más importantes de los instrumentos de análisis es su capacidad de transformar la señal analítica en otro tipo de señal que un ser humano pueda comprender. Para ello son necesarios tres componentes:

**Detector.** También denominado transductor de entrada. Un transductor es un artefacto capaz de transformar una señal de un tipo en otra señal de un tipo diferente. En el caso de un detector, transforma la señal analítica en una señal eléctrica. Ambas señales están relacionadas entre si mediante la función de transferencia.

**Procesador de la señal eléctrica.** La señal eléctrica que se genera en el detector suele no ser adecuada, habitualmente por su baja intensidad. Por ello, la amplificación es el procesado más usual. Pero también son frecuentes otros procesados como filtrado (para reducir el ruido), rectificado AC/DC, conversión intensidad-voltaje, integración, derivación, comparación con una señal de referencia, etc.

**Dispositivo de lectura** (Transductor de salida). Finalmente, la señal eléctrica procesada debe ser convertida en otro tipo de señal que el operador pueda leer e interpretar. Este dispositivo puede ser analógico, como un registrador o el movimiento de una aguja en una escala, o digital, que incluye pantallas numéricas y, sobre todo, la adquisición de datos mediante ordenadores. Este último sistema es el más usual entre los instrumentos de análisis modernos y constituye un elemento de gran importancia, por lo que el último capítulo de esta obra se dedica a este tema.

## 5. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

De entre las diferentes posibles clasificaciones que se pueden hacer de las técnicas instrumentales de análisis, la de connotaciones más prácticas es la que las divide

dependiendo del tipo de información que proporcionan. Este concepto se desarrollará detalladamente a lo largo del libro y se comentará de manera general más adelante en este capítulo. Pero en primer lugar vamos a ocuparnos de una clasificación desde un punto de vista más fundamental, aquella que tiene en cuenta la naturaleza de la señal estímulo y la señal analítica.

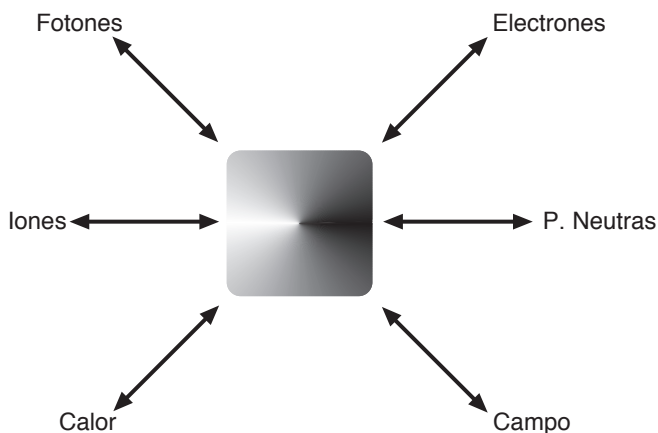


Figura 1.2. Diagrama de Propst.

Una forma de representar esquemáticamente las diferentes técnicas instrumentales en función de las señales estímulo y analítica es el llamado diagrama de Propst (Figura 1.2). En este diagrama, el punto central representa la muestra, las flechas que se dirigen hacia ella son las señales estímulo y las flechas que salen de la muestra son las señales analíticas. En las **técnicas de análisis espectroscópico**, que comprenden la mayor parte de las técnicas instrumentales, las señales pueden ser de 7 tipos diferentes: Fotones, Electrones, Iones, Partículas Neutras, Calor y Campo (eléctrico y magnético). Y estas señales pueden actuar tanto como señales estímulo como analíticas. Por ejemplo, una determinada técnica puede usar fotones como señal estímulo, irradiando la muestra con un haz electromagnético, y electrones como señal analítica, detectando los electrones que se generan en ella (efecto fotoeléctrico). En otra técnica diferente, los fotones pueden ser al mismo tiempo señal estímulo y analítica. Todo esto nos proporciona 36 posibles combinaciones y, por lo tanto, 36 diferentes técnicas instrumentales. Sin embargo, el número de técnicas instrumentales es muy superior. Esto es debido a que tanto la señal estímulo como la señal analítica pueden ser restringidas de una manera adicional, y cada restricción genera un nuevo tipo de técnica. Por ejemplo, seleccionando un determinado rango de energía de los fotones incidentes, estimularemos la muestra de manera diversa, dando lugar a técnicas diferentes. O midiendo una propiedad determinada de las partículas que proceden de la muestra (energía, ángulo de salida respecto a la radiación incidente, etc.) tendremos también técnicas diferentes. Igualmente, para una misma naturaleza de ambas



señales, la relación que existe entre la señal estímulo y la señal analítica proporciona también información diferente: por ejemplo, la radiación electromagnética puede ser absorbida, dispersada, difractada, etc. Y en todos los casos los fotones actúan como estímulo y señal analítica, dando lugar a técnicas muy diferentes.

A continuación, se realizará una clasificación de las diferentes técnicas instrumentales tratadas en esta obra usando los diferentes criterios de clasificación mencionados.

## 5.1. Señal estímulo

Una primera clasificación es según la naturaleza de la señal estímulo. En esta clasificación, las técnicas que pertenecen al mismo grupo suelen utilizar dispositivos comunes tanto en las fuentes como en el acondicionamiento de la señal estímulo, y los fundamentos teóricos de la interacción de la señal estímulo con la muestra suelen ser también los mismos. En este sentido, es posible realizar la siguiente clasificación de la señal estímulo:

- ***Radiación electromagnética (fotones).*** Las técnicas se agrupan a su vez, dentro de este apartado, en función de la energía de la radiación incidente. En las técnicas tratadas en este libro, se usan los siguientes rangos de energía:
  - *Radiofrecuencia:* Resonancia Magnética Nuclear (NMR)<sup>1</sup>  
Resonancia de espín Electrónico (EPR)
  - *Infrarrojo:* Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)  
Espectroscopía Raman
  - *Ultravioleta-Visible:* Espectroscopía Raman  
Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)  
Luminiscencia (Fluorescencia y Fosforescencia)  
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)
  - *Rayos X:* Estructura Fina de Absorción de Rayos X (EXAFS)  
Estructura del Borde de Absorción de Rayos X (XANES)  
Difracción de Rayos X (XRD)  
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- ***Radiación electrónica (electrones).*** En este libro solo se incluyen las microscopías electrónicas para esta señal estímulo:
  - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
  - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

<sup>1</sup> En este capítulo de introducción se han usado las abreviaturas inglesas más usuales como acrónimo para cada técnica. Para más detalles consultar el capítulo correspondiente a dicha técnica.



- Espectroscopías relacionadas (XEDS, EELS)
- **Energía Térmica.** Existen algunas diferencias fundamentales entre las técnicas incluidas en este grupo. En el caso del análisis térmico (TA), se estudian propiedades de la muestra que dependen de la temperatura. En las otras dos técnicas se usa la energía térmica para generar iones mediante un filamento incandescente (MS), o átomos excitados mediante un plasma (ICP-AES).
  - Análisis Térmico (TA: TGA, DTA, DSC)
  - Espectrometría de Masas (MS)
  - Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES)
- **Señal Estímulo Compleja.** Hemos agrupado aquí técnicas cuya señal estímulo es de difícil clasificación:
  - Microscopía de Efecto Túnel (STM)
  - Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
  - Cromatografía de Gases (GC) y Líquidos (HPLC)
  - Isotermas de Adsorción
  - Actividad Catalítica

En las técnicas cromatográficas, la muestra se somete a interacción con una fase que permanece fija, mientras que es empujada a través de ella mediante presión. En una isoterma de adsorción la muestra se pone en presencia de un gas que se adsorbe sobre su superficie. Y en las medidas de actividad catalítica la muestra se pone en contacto con reactivos cuya reactividad mutua se ve alterada por la presencia del material a caracterizar.

## 5.2. Señal analítica

En este caso, las técnicas agrupadas dentro de la misma categoría comparten características respecto al acondicionamiento de la señal emitida y los tipos de detectores usados. De la misma manera que con la señal estímulo, podemos clasificar las técnicas en los siguientes grupos:

- **Radiación electromagnética (fotones).** Aquí debemos distinguir las técnicas en función de la relación entre la señal analítica y la señal estímulo. De esta forma distinguimos:

*ABSORCIÓN DE RADIACIÓN:* tanto la señal estímulo como la analítica son radiaciones electromagnéticas, y ambas tienen la misma energía o frecuencia. Solo se mide la cantidad de radiación que absorbe la muestra (disminución de la intensidad):

- *Radiofrecuencia:*      Resonancia Magnética Nuclear (NMR)  
                                    Resonancia de espín Electrónico (EPR)

- *Infrarrojo*: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
- *Ultravioleta-Visible*: Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)  
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)
- *Rayos X*: Estructura Fina de Absorción de Rayos X (EXAFS)  
Estructura del Borde de Absorción de Rayos X (XANES)

*EMISIÓN DE RADIACIÓN*: La muestra emite radiación electromagnética, pero esta es de diferente energía de la radiación de la señal estímulo o la señal estímulo es de naturaleza diferente. En este grupo están:

- Luminiscencia (Fluorescencia y Fosforescencia). La muestra emite radiación ultravioleta-visible después de una combinación de excitación con fotones e intercambio energético entre moléculas excitadas.
- Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES). La muestra emite radiación ultravioleta-visible específica después de una excitación térmica inespecífica de la muestra con un plasma.
- Microscopía Electrónica Analítica (XEDS). La muestra emite Rayos X debidos a la excitación mediante un haz de electrones.

*DISPERSIÓN DE RADIACIÓN*: La muestra dispersa la radiación electromagnética que le llega como señal estímulo en todas las direcciones del espacio.

Espectroscopía Raman, la radiación dispersada puede ser Infrarroja, Visible y Ultravioleta, y tiene una energía ligeramente diferente de la radiación incidente en valores discretos específicos de la muestra analizada.

*DIFRACCIÓN DE RADIACIÓN*: Se producen fenómenos de difracción de la radiación electromagnética incidente que es dispersada por la muestra.

- Difracción de Rayos X (XRD)
- ***Radiación electrónica (electrones)***. De manera similar a como hemos hecho con los fotones, conviene diferenciar las técnicas en función de la relación entre señal estímulo y señal analítica:

*ABSORCIÓN DE RADIACIÓN*: La señal estímulo es también un haz de electrones, el cual se absorbe de manera diferente en función del analito presente en la muestra.

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

*EMISIÓN DE RADIACIÓN:* Igualmente la muestra emite electrones, pero estos son de diferente energía de los incidentes o la señal estímulo es de naturaleza diferente.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La energía de los electrones emitidos es diferente de la de la señal estímulo.
- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La señal estímulo son fotones de Rayos X, y la muestra emite electrones.

*EMISIÓN DE CAMPO:* Los electrones se emiten por acción de un campo eléctrico fuerte, ante un estímulo externo de diferentes características.

- Microscopía de Efecto Túnel (STM)
- ***Fuerzas de repulsión atómicas.***
  - Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- ***Relación carga-masa de iones de analito.***
  - Espectrometría de Masas (MS)
- ***Fuerza de adsorción.***
  - Cromatografía de Gases (GC)
  - Cromatografía de Líquidos (HPLC)
- ***Peso de muestra.***
  - Análisis Termogravimétrico (TGA)
- ***Flujo de energía.***
  - Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- ***Temperatura diferencial.***
  - Análisis Térmico Diferencial (DTA)
- ***Presión-Gas adsorbido.***
  - Isotermas de Adsorción
- ***Velocidad de reacción.***
  - Actividad Catalítica

### 5.3. Información obtenida

Como se ha comentado anteriormente, las clasificaciones según la señal estímulo / señal analítica nos ayudan a relacionar unas técnicas con otras desde el punto de vista de su fundamento. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, es más útil clasificarlas según el tipo de información analítica que proporcionan, y en este sentido se insistirá especialmente a lo largo de cada uno de los capítulos. Aquí, con el fin de dar una idea general sobre esta aplicabilidad, se han clasificado las técnicas según la informa-

ción obtenida sea sobre la Composición, la Estructura, la Textura o la Superficie de la muestra. Se ha dejado aparte a las Propiedades Catalíticas, que de alguna manera combinan las cuatro divisiones anteriores. Se observará en esta clasificación que algunas técnicas se encuentran en varios de los apartados. Esto es típico de técnicas de gran versatilidad, que proporcionan informaciones diversas, pero que habitualmente siempre requieren de otra técnica complementaria para completar la información obtenida.

### 5.3.1. *Composición*

Las técnicas que nos proporcionan información sobre la composición del material analizan la naturaleza de las unidades básicas que lo componen. Fundamentalmente esta definición se refiere a dos unidades básicas:

**Análisis Químico Elemental.** Proporciona información sobre qué átomos y en que proporciones forman parte de la muestra. Las principales técnicas usadas son la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y la Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-EAS). En algunas ocasiones es posible usar la Microscopía Electrónica Analítica (XEDS), que además proporciona información de composición a nivel local de unas pocas micras. En compuestos orgánicos es muy habitual también el Análisis Elemental C/H/N/S/O, no tratado en esta obra.

**Contenido de Agua y Volátiles.** Aunque a escala diferente de la composición atómica, la cantidad de agua y algún compuesto volátil específico que contenga la muestra puede ser considerado como un análisis de la composición de las unidades básicas, ya que, especialmente el agua, es un compuesto común en la mayoría de los materiales analizados. Técnicas usuales son las de Análisis Térmico (TA).

### 5.3.2. *Estructura*

Estas son las técnicas que proporcionan información sobre la distribución en el espacio de los átomos o los iones presentes en la masa del material. Esta información puede dividirse asimismo en varios grupos:

**Tamaño y Forma.** Dan información microscópica sobre el tamaño y forma de las partículas que constituyen un material sólido. En este grupo se encuentran las Microscopías Electrónicas (SEM y TEM).

**Fases Cristalinas.** Proporcionan información de la distribución de átomos de una muestra sólida en el espacio de una forma repetitiva (cristalina). La técnica por excelencia para la determinación de fases cristalinas es la Difracción de Rayos X (XRD). El único inconveniente de esta técnica es que, si la fase tiene una extensión inferior a unos 5 nm, no es posible detectarla. En este caso se puede recurrir a las espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), si es que las fases buscadas presentan bandas características, o a técnicas indirectas como la Microscopía Electrónica Analítica (SEM-EDAX), de la que podemos deducir qué fases son posibles a partir de una distribución no homogénea de átomos en una zona del sólido. En determinadas muestras es posible

realizar microdifracción de electrones al aplicar TEM en áreas muy pequeñas que normalmente no darían difracción en XRD. El Análisis Térmico (TA) también puede proporcionar pistas a través de la detección de cambios de fase con la temperatura.

**Estructuras Moleculares.** Para la determinación de las estructuras de moléculas aisladas, la Espectrometría Masas (MS) es la técnica más potente. Combinada con la cromatografía, puede llegar a analizar de manera muy detallada muestras muy complejas. También son extraordinariamente útiles las espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), que permiten determinar grupos funcionales en moléculas. Estas técnicas, complementadas con la Resonancia Magnética Nuclear (NMR), permiten en la mayoría de los casos deducir la estructura completa de la molécula analizada. La Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y la Luminiscencia proporcionan información sobre niveles electrónicos moleculares, que es necesaria en muchos casos para completar la información estructural obtenida por otras técnicas. En el caso de especies paramagnéticas, el EPR proporciona información sobre la configuración electrónica de los radicales y permite resolver, en presencia de estructura hiperfina, su estructura molecular.

**Coordinación y Estado de Oxidación.** En este caso se analizan propiedades a nivel mucho más local de los átomos e iones del material, como son la coordinación (de qué otros átomos o iones está rodeado de manera más cercana) y el estado de oxidación. De nuevo, las técnicas vibracionales (FTIR y Raman), que son sensibles al tipo y fortaleza de los enlaces entre átomos, son útiles para determinar la forma en que estos se coordinan, así como su densidad electrónica. Las técnicas de análisis fino de la Absorción de Rayos X (EXAFS, XANES) proporcionan también información sobre la coordinación cercana de átomos. La Resonancia de espín Electrónico (EPR) permite identificar especies paramagnéticas y, en consecuencia, distinguir entre determinados estados de oxidación de un mismo átomo; igualmente, proporciona información sobre la simetría de los centros paramagnéticos y, por tanto, sobre la coordinación de los mismos. Y la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es muy sensible a los acoplamientos entre núcleos atómicos similares que se encuentren cercanos. Finalmente, los cambios en los niveles electrónicos moleculares debidos a la variación del entorno de una molécula/catión por la presencia de otras moléculas/ligandos, son observables mediante la Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

### 5.3.3. *Textura*

Este conjunto de técnicas nos proporciona información sobre la morfología de la superficie de las diferentes partículas de la que está formada una muestra sólida. Esta morfología se refleja en la distribución espacial de los huecos y poros, así como su cuantificación. La información textural comprende:

**Tamaño y Forma.** Es la misma información comentada en el apartado de información estructural, pero orientada ahora al análisis de la textura superficial. De nuevo, las técnicas usadas ahora son las Microscopías Electrónicas (SEM y TEM).

Las Microscopías de Fuerza Atómica (AFM) de de Efecto Túnel (STM) son especialmente sensibles a la estructura superficial a nivel cercano al atómico.

**Superficie Específica.** Esta es información cuantitativa sobre la superficie de la muestra sólida ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) expuesta a una atmósfera exterior. Se obtiene mediante la medida de isothermas de Adsorción de moléculas que no reaccionan con la superficie ( $\text{N}_2$ , Ar) excepto mediante interacción física, y aplicando posteriormente un modelo teórico de carácter muy general (B.E.T.).

**Porosidad.** A partir de las isothermas de adsorción mencionadas en el punto anterior, es posible también cuantificar el volumen total de poros abiertos del sólido, así como cuantificar su distribución de tamaños. Esta técnica valora microporos y mesoporos, esto es, poros de un diámetro equivalente de hasta 50 nm. Poros mayores (macroporos) requieren el uso de la porosimetría por intrusión de mercurio, no incluida en esta obra.

#### 5.3.4. Superficie

Este apartado también está limitado a muestras sólidas, y proporciona información de Composición y Estructura, pero limitada únicamente a la superficie externa. Debido a las características peculiares de la superficie con respecto a la masa del sólido, las técnicas analizan características muy específicas.

**Hidroxilos y centros ácidos.** La población de grupos  $-\text{OH}$  suele ser una característica muy importante de las superficies, ya que condiciona muchas veces su reactividad con otros compuestos líquidos o gaseosos. Las técnicas más apropiadas son las espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), así como la Resonancia Magnética Nuclear (NMR). También es posible valorarlos mediante el uso de moléculas que interaccionen específicamente con los grupos hidroxilo y que posteriormente se desorben y monitorizan mediante técnicas de Análisis Térmico (moléculas sonda). También los centros ácidos de la superficie diferentes de los hidroxilos (tipo Lewis) son importantes para valorar la reactividad de la superficie. De nuevo es posible analizar este tipo de centros mediante las espectroscopías vibracionales (FTIR, Raman) y Análisis Térmico (TA) usando en ambos casos moléculas sonda básicas que interaccionan con los centros ácidos superficiales. Esta información se puede complementar con la realización de isothermas de adsorción de ese mismo tipo de moléculas.

**Centros Redox.** Los centros susceptibles de actuar como centros superficiales oxidantes o reductores se valoran mediante análisis térmico en presencia de gases reductores (Reducción Térmica Programada, TPR) u oxidantes (Oxidación Térmica Programada, TPO). En esos casos hay que asegurarse mediante otras técnicas o con información adicional sobre la muestra (por ejemplo, si sabemos que el material es un catalizador metálico soportado) de que los centros están solo en la superficie, ya que estas técnicas de análisis térmico valoran la masa total del sólido.

**Especies Adsorbidas.** En general, debido a su exposición permanente al aire o una evolución concreta en condiciones especiales, la superficie del sólido puede tener adsorbidos una gran variedad de compuestos interaccionando de forma muy diversa. La valoración de estas especies se realiza mediante Análisis Térmico (TA), en muchas ocasiones acoplado con otras técnicas de detección como la Espectrometría de Masas (MS).

**Estructura y Estado de Oxidación.** La técnica más potente en el análisis superficial de las tratadas en esta obra es la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Nos proporciona información sobre qué átomos están presentes en la superficie, en qué proporciones, su estado de oxidación, y, en algunas ocasiones, a qué átomos están unidos o qué compuestos forman.

**Dispersión.** Este dato es especialmente útil en el caso de catalizadores soportados. Es la medida de qué cantidad de una determinada especie atómica está expuesta en la superficie respecto a la cantidad total presente en el sólido. Si la totalidad de los átomos están expuestos, la dispersión es del 100%. Para cuantificarla, se utilizan la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y las Isotermas de Adsorción de moléculas sonda reactivas con la especie que se pretende valorar.

#### 5.4. Otras características

Se ha comentado en varias ocasiones en el apartado anterior la posibilidad de combinar diferentes técnicas con el fin de obtener una información determinada de la muestra. Esto suele ser cada vez más usual en los modernos instrumentos de análisis, de forma que en muchas ocasiones se puede adquirir un equipo único que combina dos técnicas diferentes. Uno de los casos más típicos es la combinación de la Espectrometría de Masas (MS), como potente herramienta de análisis estructural, con técnicas que proporcionan información de diferente tipo de la muestra, como la cromatografía o el análisis térmico.

El desarrollo de portamuestras o celdas de tratamiento *in situ* es otra de las características de los equipos modernos. Este tipo de celdas no son meros portamuestras donde se genera la señal analítica a partir de la señal estímulo, sino que permiten someter la muestra a diferentes agentes externos (gases o líquidos que interaccionan con ella), y, al tiempo que se varía a temperatura y/o la presión, se realiza la caracterización del material. Nos permiten, de esta manera, analizar la evolución de la muestra bajo condiciones reales, y no limitándonos únicamente a proporcionar información estática de la muestra tal y como la recibimos en el laboratorio de análisis.

#### 5.5. Acrónimos

En el análisis instrumental es frecuente referirse a las técnicas de análisis con un acrónimo y no con su nombre completo. El acrónimo suele formarse con las inicia-



les del nombre de la técnica en inglés, pero muchas veces se hace referencia a la traducción al castellano. Otras veces, la misma técnica recibe nombres diferentes, usándose diferentes acrónimos para referirse al mismo instrumento, o se usan acrónimos también diferentes para una modificación determinada de una técnica, o incluso en algunos casos se usan acrónimos comerciales. Todo ello hace que en muchos casos la terminología parezca una «sopa de letras» que solo los iniciados conocen en su totalidad. Para intentar aclarar al menos en parte esta falta de uniformidad, a continuación, se da una lista de acrónimos, que no pretende ser una relación exhaustiva de todos los posibles, sino que se han incluido las diferentes técnicas instrumentales tratadas en esta obra, así como algunas otras relacionadas con ellas. También se ha incluido al final una serie de técnicas que usan haces de iones y átomos no descritas en este libro, así como otras técnicas no recogidas en los apartados anteriores. Las diferentes secciones se han ordenado siguiendo el orden aproximado en que se tratan en esta obra, y dentro de cada sección se han agrupado las técnicas relacionadas entre sí o que reciben diferentes nombres y/o diferentes acrónimos, y se han colocado en un segundo nivel las técnicas derivadas de la principal, variaciones de la misma y términos relacionados.

### ***ESPECTROSCOPIAS ULTRAVIOLETA-VISIBLE, DE LUMINISCENCIA Y VIBRACIONALES***

**UV-Vis** Ultraviolet-Visible (Spectroscopy)

**FL** Fluorescence

**PL** Photoluminescence

**PLE** Photoluminescence Excitation

**IR** Infrared (Spectroscopy)

**DRIFTS** Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy

**FTIR** Fourier Transform Infra-Red (Spectroscopy)

**NIR** Near Infrared Spectroscopy

**GC-FTIR** Gas Chromatography - FTIR

**TGA-FTIR** Thermo Gravimetric Analysis - FTIR

**PAS** Photoacoustic Spectroscopy

**ATR** Attenuated Total Reflectance

**RA** Reflection Absorption (Spectroscopy)

**IRAS** Infrared Reflection Absorption Spectroscopy

**Raman** Raman Spectroscopy

**FT Raman** Fourier Transform Raman Spectroscopy

**RS** Raman Scattering

**RRS** Resonant Raman Scattering

**CARS** Coherent Anti-Stokes Raman Scattering

**SERS** Surface Enhanced Raman Spectroscopy

### ***ANÁLISIS TÉRMICO***

**TA** Thermal Analysis

**TGA** Thermo Gravimetric Analysis

**TGA-FTIR** Thermo Gravimetric Analysis - Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

**TGA-MS** Thermo Gravimetric Analysis - Mass Spectrometry  
**DTA** Differential Thermal Analysis  
**TGA-DTA** Thermo Gravimetric Analysis - Differential Thermal Analysis  
**DSC** Differential Scanning Calorimetry  
**TMA** Thermo Mechanical Analysis  
**DMA** Dynamic Mechanical Analysis  
     **TPR** Thermal Programmed Reduction  
     **TPO** Thermal Programmed Oxidation

### ***ESPECTROMETRÍA DE MASAS***

**MS** Mass Spectrometry  
     **FTMS** Fourier Transform Mass Spectrometry  
     **GC-MS** Gas Chromatography - Mass Spectrometry  
     **LC-MS** Liquid Chromatography - Mass Spectrometry  
     **TGA-MS** Thermo Gravimetric Analysis - Mass Spectrometry  
     **ICP-MS** Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry  
**GD** Glow Discharge  
**GDAAS** Glow Discharge Atomic Absorption Spectroscopy  
**GDAES** Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy  
**GDMS** Glow Discharge Mass Spectrometry  
**LIMS** Laser Ionization Mass Spectrometry  
**LAMMA** Laser Microprobe Mass Analysis  
**LAMMS** Laser Microprobe Mass Spectrometry  
**LIMA** Laser Ionization Mass Analysis  
     **NRMPI** Nonresonant Multi-Photon Ionization  
**SALI** Surface Analysis by Laser Ionization  
     **PISIMS** Post-Ionization Secondary Ion Mass Spectrometry  
     **MPNRPI** Multi-Photon Nonresonant Post Ionization  
     **MPRPI** Multiphoton Resonant Post Ionization  
     **RPI** Resonant Post Ionization  
     **MPI** Multi-Photon Ionization  
     **SPI** Single-Photon Ionization  
     **SIRIS** Sputter-Initiated Resonance Ionization Spectroscopy  
     **SARIS** Surface Analysis by Resonant Ionization Spectroscopy  
     **TOFMS** Time-of-Flight Mass Spectrometer  
**SNMS** Sputtered Neutrals Mass Spectrometry, Secondary Neutrals Mass Spectrometry  
     **SNMSd** Direct Bombardment Electron Gas SNMS  
**SSMS** Spark Source Mass Spectrometry  
**Spark Source** Spark Source Mass Spectrometry

### ***ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL***

**AAS** Atomic Absorption Spectroscopy  
     **VPD-AAS** Vapor Phase Decomposition - Atomic Absorption Spectroscopy  
     **GFAA** Graphite Furnace Atomic Absorption

**FAA** Flame Atomic Absorption  
**ICP-MS** Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry  
**ICP** Inductively Coupled Plasma  
**LA-ICP-MS** Laser Ablation ICP-MS  
**ICP-Optical** Inductively Coupled Plasma Optical Emission  
**ICP-OES** Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy  
**ICP-AES** Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy

***MICROSCOPIAS ELECTRÓNICAS E INSTRUMENTOS DE HACES DE ELECTRONES***

**TEM** Transmission Electron Microscopy  
**CTEM** Conventional Transmission Electron Microscopy  
**STEM** Scanning Transmission Electron Microscopy  
**HRTEM** High Resolution Transmission Electron Microscopy  
**SAED** Selected Area Electron Diffraction  
**AEM** Analytical Electron Microscopy  
**CBED** Convergent Beam Electron Diffraction  
**LTEM** Lorentz Transmission Electron Microscopy  
**SEM** Scanning Electron Microscopy, Scanning Electron Microprobe, Secondary Electron Microscopy  
**SEMPA** Secondary Electron Microscopy with Polarization Analysis  
**SEM-EDAX** Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy  
**CL** Cathodoluminescence  
**SPM** Scanning Probe Microscopy  
**STM** Scanning Tunneling Microscopy  
**SFM** Scanning Force Microscopy  
**AFM** Atomic Force Microscopy  
**EPMA** Electron Probe Microanalysis  
**EMPA** Electron Microprobe Analysis  
**EDS** Energy Dispersive (X-Ray) Spectroscopy  
**EDX** Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy  
**XEDS** X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy  
**EDAX** Company selling EDX equipment  
**EELS** Electron Energy Loss Spectroscopy  
**HREELS** High-Resolution Electron Energy - Loss Spectroscopy  
**REELS** Reflected Electron Energy - Loss Spectroscopy  
**REELM** Reflection Electron Energy - Loss Microscopy  
**LEELS** Low-Energy Electron - Loss Spectroscopy  
**PEELS** Parallel (Detection) Electron Energy - Loss Spectroscopy  
**EXELFS** Extended Energy - Loss Fine Structure  
**EELFS** Electron Energy - Loss Fine Structure  
**CEELS** Core Electron Energy - Loss Spectroscopy  
**VEELS** Valence Electron Energy - Loss Spectroscopy  
**LEED** Low - Energy Electron Diffraction  
**RHEED** Reflected High Energy Electron Diffraction  
**SREM** Scanning Reflection Electron Microscopy

***ESPECTROSCOPIAS DE EMISIÓN DE ELECTRONES*****XPS** X-Ray Photoelectron Spectroscopy, X-Ray Photoemission Spectroscopy**ESCA** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis**XPD** X-Ray Photoelectron Diffraction**PHD** Photoelectron Diffraction**AES** Auger Electron Spectroscopy**SAM** Scanning Auger Microscopy**SAM** Scanning Auger Microprobe**AED** Auger Electron Diffraction**ADAM** Angular Distribution Auger Microscopy**STM** Scanning Tunneling Microscopy**UPS** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Ultraviolet Photoemission Spectroscopy**MPS** Molecular Photoelectron Spectroscopy***INSTRUMENTOS DE RAYOS X*****XRD** X-Ray Diffraction**GIXD** Grazing Incidence X-Ray Diffraction**GIXRD** Grazing Incidence X-Ray Diffraction**EXAFS** Extended X-Ray Absorption Fine Structure**SEXAFS** Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure**NEXAFS** Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure**XANES** X-Ray Absorption Near-Edge Structure**XAFS** X-Ray Absorption Fine Structure**NEXAFS** Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure**XANES** X-Ray Absorption Near Edge Structure**PIXE** Particle Induced X-Ray Emission**HIXE** Hydrogen/Helium Induced X-ray Emission**WDS** Wavelength Dispersive (X-Ray) Spectroscopy**WDX** Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy**XAS** X-Ray Absorption Spectroscopy**XRF** X-Ray Fluorescence**XFS** X-Ray Fluorescence Spectroscopy**TXRF** Total Reflection X-Ray Fluorescence**TRXFR** Total Reflection X-Ray Fluorescence**VPD-TXRF** Vapor Phase Decomposition Total X-Ray Fluorescence***ESPECTROSCOPIAS DE RADIOFRECUENCIAS*****EPR** Electron Paramagnetic Resonance**ESR** Electron spin Resonance**NMR** Nuclear Magnetic Resonance**FTNMR** Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance**MAS** Magic-Angle Spinning

### ***CROMATOGRAFÍAS***

**GC** Gas Chromatography

**GC-MS** Gas Chromatography - Mass Spectrometry

**CG-FTIR** Gas Chromatography - Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

**LC** Liquid Chromatography

**HPLC** High Performance Liquid Chromatography

**LC-MS** Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

**SFC** Supercritical Fluid Chromatography

**IC** Ion Chromatography

**ICE** Ion Exchange Chromatography

**TLC** Thin Layer Chromatography

### ***INSTRUMENTOS DE HACES DE IONES Y ÁTOMOS***

**AIS** Atom Inelastic Scattering

**ISS** Ion Scattering Spectrometry

**LEIS** Low - Energy Ion Scattering

**RCE** Resonance Charge Exchange

**MEISS** Medium-Energy Ion Scattering Spectrometry

**MEIS** Medium-Energy Ion Scattering

**RBS** Rutherford Backscattering Spectrometry

**HEIS** High - Energy Ion Scattering

**ERS** Elastic Recoil Spectrometry

**HFS** Hydrogen Forward Scattering

**HRS** Hydrogen Recoil Spectrometry

**FRS** Forward Recoil Spectrometry

**ERDA** Elastic Recoil Detection Analysis

**ERD** Elastic Recoil Detection

**PRD** Particle Recoil Detection

**SIMS** Secondary Ion Mass Spectrometry

**Dynamic SIMS** Dynamic Secondary Ion Mass Spectroscopy

**Static SIMS** Static Secondary Ion Mass Spectrometry

**Q-SIMS** SIMS using a Quadrupole Mass Spectrometer

**Magnetic SIMS** SIMS using a Magnetic Sector Mass Spectroscopy

**TOF-SIMS** SIMS using Time-of-Flight Mass Spectrometer

**PISIMS** Post Ionization SIMS

### ***OTRAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES***

**AFM** Atomic Force Microscopy

**CE** Capillary Electrophoresis

**CGE** Capillary Gel Electrophoresis

**CV** Cyclic Voltammetry

**ASV** Anodic Stripping Voltammetry

**DPV** Differential Pulse Voltammetry

**FIA** Flow Injection Analysis

**QCM** Quartz Crystal Microbalance

## 6. CARACTERÍSTICAS DE LOS INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

En la sección anterior hemos repasado, de manera muy general, la información que podemos obtener de los instrumentos de análisis y qué técnicas usar para obtenerla. Pero, adicionalmente, tenemos que conocer otros detalles importantes respecto a la muestra. Todos estos detalles definen de manera precisa el problema analítico que tenemos entre manos, y son básicamente los siguientes:

1. Qué precisión y exactitud requiere el análisis de la muestra.
2. De qué orden de magnitud es la concentración del analito a determinar.
3. De qué cantidad de muestra disponemos.
4. Cuales son las posibles interferencias con otros analitos presentes en la muestra (aunque no sean de nuestro interés).
5. Cuales son las propiedades físico-químicas de la muestra (disolución, líquido, sólido).
6. Cual es el número de muestras a analizar.

Los tres primeros puntos determinarán la sensibilidad de la técnica a usar. Las posibles interferencias condicionarán su selectividad. Dependiendo de las propiedades de la muestra, necesitaremos realizar un pretratamiento adecuado o este será innecesario. Y, por último, si el número de muestras es suficientemente elevado, podrá ser interesante desarrollar un método de análisis optimizado para el tipo de muestras que estemos tratando.

Junto a estos parámetros cuantificables, tenemos otros criterios más cualitativos que nos pueden hacer decidirnos por una técnica u otra, si es que tenemos abierta esta posibilidad, como son:

- El tiempo disponible para realizar el análisis.
- El coste por muestra.
- El coste y disponibilidad del instrumento analítico.
- La facilidad y comodidad de manejo.
- La habilidad del operador.

Aunque estos últimos criterios nos ayuden a tomar la decisión final sobre qué instrumento usar, existen determinadas características de funcionamiento de los instrumentos analíticos fácilmente cuantificables y que nos van a indicar si un determinado equipo es adecuado para el análisis de nuestra muestra o no. Estas características son la precisión, la exactitud, la sensibilidad, el límite de detección, el rango dinámico, la selectividad y la resolución, que pasamos a continuación a definir brevemente. Muchas de ellas usan parámetros relacionados con el cálculo estadístico, ya que cualquier medida realizada tiene un grado de incertidumbre, producido por variaciones físicas del entorno imposibles de determinar, que producen un determinado error en la medida. En el capítulo «Calidad en el laboratorio» se puede encontrar una descripción más detallada sobre el origen y determinación de la incertidumbre de una medida.

### 6.1. Precisión

La precisión de un instrumento se define como el grado de concordancia mutua entre datos obtenidos de la misma forma. Es un reflejo del error aleatorio que se produce en la medida, y por lo tanto su cuantificación se realiza mediante cálculo estadístico aplicado a una serie de mediciones supuestamente iguales. El valor usual que cuantifica la precisión de un instrumento analítico es la **desviación estándar absoluta**.<sup>2</sup>

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad [1.1]$$

En donde  $X_i$  es el valor obtenido en una medida concreta,  $\bar{X}$  es la media aritmética de las diferentes medidas realizadas, y  $N$  es el número de medidas realizadas. También son habituales la **varianza**, que es el cuadrado de la desviación,  $s^2$ , así como la **desviación estándar relativa**, que es el cociente entre la desviación estándar y la media aritmética  $s/\bar{X}$ .

### 6.2. Exactitud

La exactitud es el grado de desviación entre el valor medio obtenido en una serie de medidas  $\bar{X}$  y el valor verdadero de la medida  $X_T$ . La exactitud es un reflejo del **error sistemático absoluto** de la medida, y es justamente este el parámetro que la cuantifica, definido como

$$e = X - X_T \quad [1.2]$$

También es posible usar el **error sistemático relativo**, que sería el cociente entre el error sistemático absoluto y el valor verdadero  $e/X_T$ . La cuantificación de la exactitud requiere conocer  $X_T$ , y, para ello, se utilizan **materiales estándar de referencia**, también conocidos por **patrones**, que son materiales con un valor conocido de concentración de analito y que son medidos en el equipo a calibrar. En dicha medida conviene reducir el error aleatorio para aumentar la precisión, por lo que conviene que el número de medidas con patrones sea del orden de 20 ó 30 cuando la precisión es baja. Este calibrado, de la que se hablará más extensamente en la siguiente sección, elimina en la mayor medida de lo posible el error sistemático del instrumento y maximiza su exactitud.

<sup>2</sup> Debido a que el número de medidas ( $N$ ) que se realizan al cuantificar la precisión es relativamente pequeño, la definición matemática usada es realmente la de la desviación estándar de muestreo.



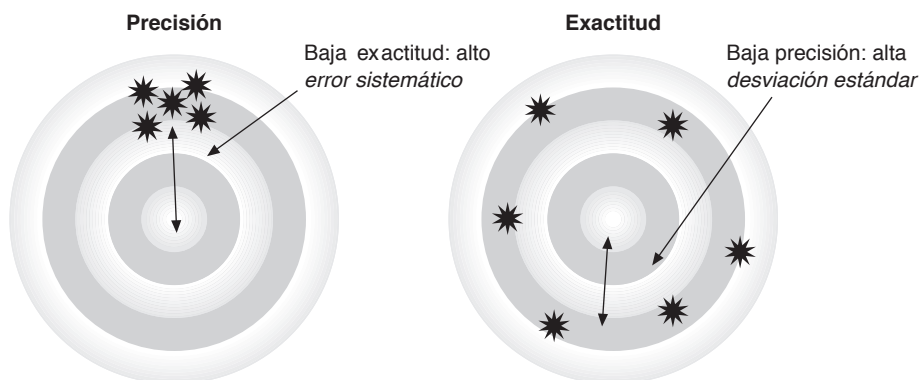


Figura 1.3. Precisión y exactitud.

Una visualización útil de los conceptos de precisión y exactitud se recoge en la Figura 1.3. En ella, las medidas realizadas en el instrumento se representan como lanzamientos contra una diana, cuyo centro representa el valor verdadero  $X_T$ . La diana de la izquierda corresponde a un instrumento de gran precisión, pero de una baja exactitud (no está calibrado), siendo el error sistemático absoluto el módulo del segmento de separación entre el centro de la diana y el valor medio de los lanzamientos. La diana de la derecha corresponde a un instrumento de buena exactitud, ya que el valor medio de los lanzamientos se corresponde con el valor verdadero (está bien calibrado), pero de baja precisión (lo cual suele ser una característica intrínseca del equipo y no puede ser cambiado), y el módulo del segmento representado sería la desviación estándar.

### 6.3. Sensibilidad

La sensibilidad de un instrumento representa su capacidad de discriminar entre pequeñas cantidades de analito. Cuantifica cómo cambia la señal analítica frente a un cambio pequeño de la concentración de analito. La sensibilidad es un parámetro que depende simultáneamente de la precisión y la exactitud. Un equipo de baja precisión no puede ser muy sensible, ya que un cambio de la concentración de analito producirá un cambio de la señal analítica más pequeño que la desviación estándar, que será alta. La dependencia con la exactitud viene dada a través de la curva de calibrado. Como veremos más adelante, una forma corriente de realizar un calibrado que maximice la exactitud es mediante un ajuste lineal entre la señal analítica ( $S$ ) y la concentración de analito ( $c$ ):

$$S = m \cdot c + S_{bl} \quad [1.3]$$

La pendiente de esta recta,  $m$ , se define como la **sensibilidad de calibrado**, y es independiente de la concentración de analito. Sin embargo, tiene la desven-

taja de que no tiene en cuenta la precisión del instrumento, y si se utiliza como característica para comparar dos equipos diferentes, se tiene que tener presente que esta comparación solo es posible si ambos tienen la misma precisión. Para evitar este problema, se define la **sensibilidad analítica** como el cociente entre la sensibilidad de calibrado y la desviación estándar,  $\gamma = m/s$ . Este es un valor adimensional que además es independiente de la amplificación de la señal eléctrica producida en el detector, y que en algunos instrumentos se puede variar. Su único inconveniente es que, al igual que la desviación estándar  $s$ , depende de la concentración.

#### 6.4. Límite de detección

El límite de detección es la concentración mínima de analito que es posible detectar con el instrumento, de forma que nos permita concluir que el analito está presente en la muestra. Para cuantificarlo, debemos introducir aquí el concepto de **señal del blanco**. Esta es la señal analítica que produce una muestra donde la concentración de analito es cero, y coincide con el valor de ordenadas a concentración cero de la recta de calibrado mencionada en el punto anterior,  $S_{bl}$ . En muchos equipos, esta señal es nula, pero en otros muchos tiene un valor discreto que hay que determinar como valor medio de varias medidas de muestras sin analito. Usando un calibrado lineal, tendremos que la concentración de analito del límite de detección será:

$$c_{DL} = \frac{S_{DL} - \bar{S}_{bl}}{m} \quad [1.4]$$

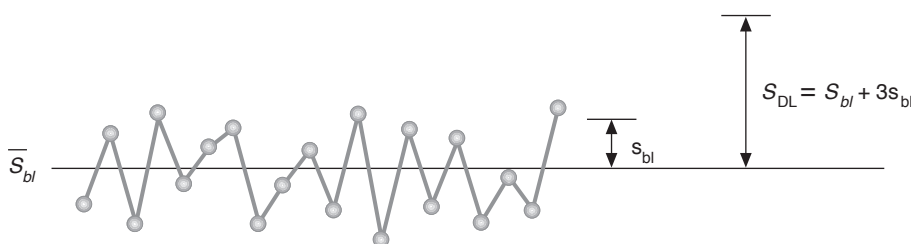


Figura 1.4. Límite de detección.

El límite de detección depende fundamentalmente de la desviación estándar de la señal del blanco ( $s_{bl}$ ). En la Figura 1.4 se representa la oscilación que podrían tener diferentes medidas de la señal del blanco con respecto al valor medio. Se puede definir límite de detección con una confianza estadística del 90% como el que corresponde a una señal analítica cuya diferencia con el valor medio de la señal del blanco es de tres veces dicha desviación estándar:

$$S_{DL} = \bar{S}_{bl} + 3s_{bl} \quad [1.5]$$

## 6.5. Rango dinámico

El rango dinámico es el intervalo de concentraciones en el que es aplicable la recta de calibrado con el fin de realizar análisis cuantitativo. En la Figura 1.5 se representa una curva de calibrado (señal analítica frente a concentración de analito). Se toma un umbral de concentración mayor que el límite de detección, denominado **límite de cuantificación**, para tener una confianza estadística mayor en dicha cuantificación, y que corresponde a una señal analítica cuya diferencia con la señal del blanco es 10 veces la desviación estándar:

$$S_{LQ} = \bar{S}_{bl} + 10s_{bl} \quad [1.6]$$

El límite superior es el **límite de linealidad**, y es el punto en que la curva de calibrado deja de tener un comportamiento lineal.

## 6.6. Selectividad

La selectividad es el grado de ausencia de interferencias debidas a la presencia de otros analitos diferentes del analito de interés. Es difícil dar un criterio de cuantificación general de la selectividad, ya que suele ser muy específica de la técnica utilizada, en algunas ocasiones del tipo de instrumento utilizado dentro de las posibles modificaciones que admite una técnica, o incluso puede depender del analito problema y su relación con una determinada interferencia.

## 6.7. Resolución

La resolución de un equipo es la capacidad para distinguir entre dos señales analíticas frente a un cambio de la señal estímulo. La definición de este parámetro no es siempre posible en todas las técnicas instrumentales, pero es bastante general sobre todo en las técnicas espectroscópicas. Su cuantificación es el valor absoluto de la señal estímulo que permite distinguir entre dos señales analíticas. En otras ocasiones es el valor absoluto de un parámetro relacionado con la señal estímulo. Un ejemplo típico de resolución es la mínima separación entre dos señales diferentes de espectroscopía infrarroja expresada en número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la señal estímulo, o entre dos señales de análisis térmico expresada en temperatura (grados).

# 7. CALIBRADO DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Al definir exactitud, hemos comentado que la forma de maximizarla es realizando un calibrado de la técnica instrumental que permita minimizar el error sistemático. El calibrado suele ser la parte más importante cuando se pone a punto un método analítico en un determinado instrumento. Consiste en la obtención de la relación entre la señal analítica y la concentración de analito. Existen esencialmente tres métodos de calibrado, que deben ser adaptados a cada instrumento en función de las

circunstancias que concurren en un determinado análisis. A continuación, se describen brevemente las características de cada uno de estos tres métodos, así como las claves fundamentales para llevarlos a cabo. En el capítulo de «Calidad en el laboratorio» se puede encontrar una descripción más amplia en lo que se refiere al calibrado definido desde los estándares de calidad normalizados de los equipos de análisis instrumental.

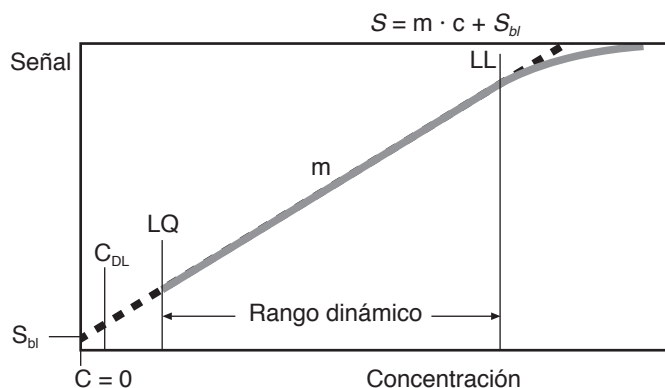


Figura 1.5. Curva de calibrado.

## 7.1. Curva de calibrado

Es el método más habitual por su facilidad de manejo. Consiste en utilizar varios patrones de concentración conocida de analito, y en medir la señal analítica correspondiente a cada uno de ellos. También se debe medir la señal analítica de un patrón que no contenga el analito. Este producirá la señal del blanco que, como se ha comentado anteriormente, no es nula en muchas ocasiones. Idealmente, este patrón para la señal del blanco debe contener todos los componentes de la muestra real menos el analito a cuantificar. Esto es lo que se denomina **matriz** de la muestra. La curva de calibrado, también denominada curva de trabajo o curva analítica, es la representación de la señal analítica frente a la concentración de analito de los patrones utilizados (Figura 1.5). Su expresión matemática, que es la que a efectos prácticos se utiliza en el análisis cuantitativo, es el ajuste por mínimos cuadrados a una recta:

$$S = m \cdot c + S_{bl} \quad [1.7]$$

Es posible también usar curvas de calibrado no lineales, pero esto requiere un número de puntos de calibrado mucho mayor y suelen estar sometidas a menor exactitud, por lo que siempre se prefiere el ajuste lineal para la cuantificación (uso del rango dinámico). La sencillez del método se basa en que solo es preciso realizar-

la una vez, al poner a punto el método de análisis, y posteriormente se utiliza directamente la ecuación de calibrado para cuantificar una muestra desconocida, sobre la que solo sería necesario realizar una única medida si el instrumento es lo suficientemente preciso. Sin embargo, tiene el inconveniente de que, para que la exactitud sea adecuada, es necesario conocer sin error la concentración de analito en los patrones, y, sobre todo, la matriz de las muestras reales debe ser adecuadamente reproducida en los patrones y en el blanco si existen efectos importantes de esa matriz sobre la medida, esto es, si matrices diferentes dan lugar a valores diferentes de la señal analítica para la misma concentración de analito.

## 7.2. Método de adiciones estándar

Este método es útil cuando hay que cuantificar muestras en las que el efecto matriz es muy importante, en donde, como se acaba de mencionar, el método de la curva de calibrado no es adecuado. En este método, se adicionan diferentes concentraciones conocidas de analito a partes alícuotas de la muestra, y se mide la señal analítica tanto en la muestra original como en la muestra con diferentes adiciones (en el caso de disponer de una cantidad limitada de muestra se van realizando adiciones sucesivas al tiempo que se realizan las medidas). De esta manera, la única diferencia entre las diferentes medidas es la concentración de analito, ya que la matriz es la misma: la que proporciona la propia muestra.

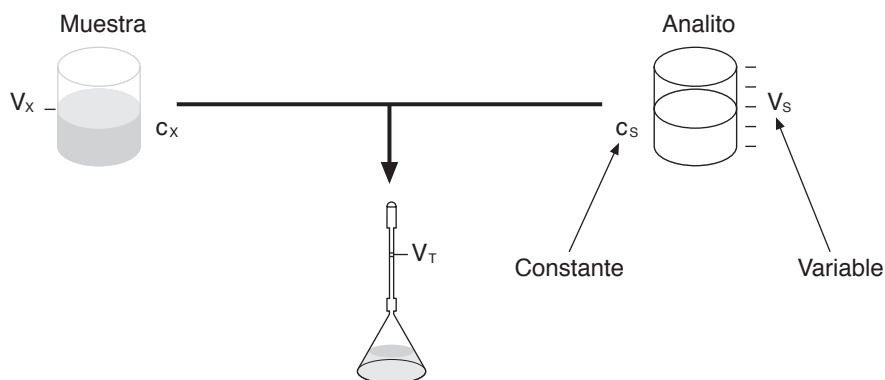


Figura 1.6. Método de las adiciones estándar.

Para poder ilustrar como se cuantifica la concentración de analito de una muestra usando este método, vamos a usar una muestra líquida cuya concentración de analito a determinar es  $c_x$ , y de la que vamos a tomar siempre una parte alícuota de volumen  $V_x$  (Figura 1.6). Estos volúmenes  $V_x$  los vamos a mezclar con volúmenes variables  $V_s$  de un patrón de concentración conocida  $c_s$ , y los vamos a enrasar a un volumen final  $V_t$ . De esta manera, tendremos diferentes disoluciones de volumen

$V_T$  que dan diferentes señales analíticas  $S$  para diferentes valores de  $V_s$  añadidos. Suponiendo que la señal analítica es proporcional a la concentración, tendremos que:

$$S = \frac{k \cdot c_s \cdot V_s}{V_T} + \frac{k \cdot c_x \cdot V_x}{V_T} \quad [1.8]$$

donde  $k$  es la constante de proporcionalidad. En esta expresión, las únicas variables para los diferentes volúmenes  $V_T$  preparados son  $S$  y  $V_s$ , por lo que la ecuación anterior se puede expresar como:

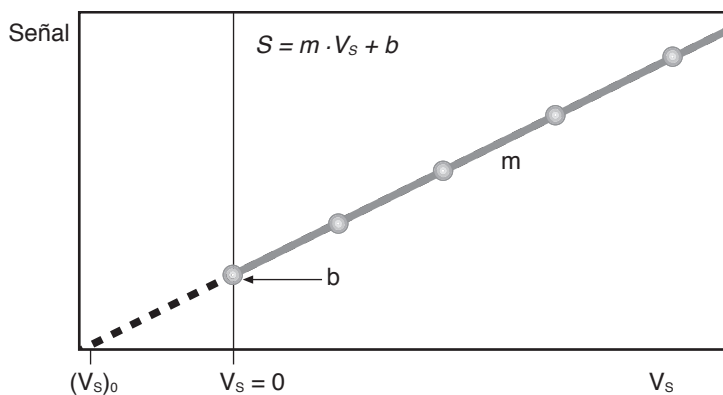
$$S = m \cdot V_s + b \quad [1.9]$$

donde:

$$m = \frac{k \cdot c_s}{V_T} \quad ; \quad b = \frac{k \cdot c_x \cdot V_x}{V_T}$$

y la relación entre ambos valores es:

$$\frac{b}{m} = \frac{k \cdot c_x \cdot V_x / V_T}{k \cdot c_s / V_T} = \frac{c_x \cdot V_x}{c_s} \Rightarrow \boxed{c_x = \frac{b \cdot c_s}{m \cdot V_x}} \quad [1.10]$$



**Figura 1.7.** Curva de calibrado para el método de las adiciones estándar.

Si realizamos un ajuste lineal de la señal analítica ( $S$ ) frente a los diferentes volúmenes  $V_s$  añadidos (Figura 1.7), obtenemos los valores de  $b$  y  $m$ , y dado que  $c_s$  y  $V_x$  son conocidos, podemos calcular el valor de  $c_x$  mediante esta última ecuación. Este valor se puede también obtener del punto de corte de la recta de del ajuste con el eje de ordenadas ( $S = 0$ ,  $(V_s)_0$ ):

$$S = \frac{k \cdot c_s \cdot (V_s)_0}{V_T} + \frac{k \cdot c_x \cdot V_x}{V_T} = 0 \quad \Rightarrow \quad c_x = -\frac{(V_s)_0 \cdot c_s}{V_x} \quad [1.11]$$

El inconveniente principal del método de las adiciones estándar es el elevado número de medidas que hay que realizar para una determinada muestra (se requiere realizar una «curva de calibrado» como la de la Figura 1.7 para cada muestra). Si se requiere un análisis más rápido, con menor exactitud, se puede recurrir a realizar una sola adición, de manera que se mide la señal de la muestra ( $S_1$ ) y la señal de la muestra con solo una adición ( $S_2$ ), cuyos valores serán:

$$S_1 = \frac{k \cdot c_x \cdot V_x}{V_T} \quad ; \quad S_2 = \frac{k \cdot c_s \cdot V_s}{V_T} + \frac{k \cdot c_x \cdot V_x}{V_T} \quad [1.12]$$

Y el valor de la concentración de analito en la muestra será:

$$c_x = \frac{S_1 \cdot c_s \cdot V_s}{(S_2 - S_1) \cdot V_x} \quad [1.13]$$

### 7.3. Método del patrón interno

Existen dos versiones diferentes de este método. En una de ellas, se adiciona una cantidad constante de un determinado analito (que actúa como patrón interno) a todas las muestras de una serie determinada que se van a analizar. En este caso debemos asegurarnos de que el analito adicionado no está presente en ninguna de las muestras a analizar. En la otra versión del método, en todas las muestras a analizar existe un componente mayoritario (que es ahora el patrón interno) cuya concentración al ser muy alta con respecto al resto de los analitos que se quieren analizar, puede considerarse constante.

En este método, el calibrado es la medida de la relación de las señales analíticas del analito y el patrón interno:

$$R = \frac{S_{\text{analito}}}{S_{\text{patrón interno}}} \quad [1.14]$$

Esta relación se mide en diferentes patrones que contengan diferentes concentraciones de analito, pero siempre la misma concentración de patrón interno (bien porque se añade o bien porque es el componente mayoritario). De aquí se obtiene, al igual que al usar la curva de calibrado, un ajuste lineal de  $R$  frente a la concentración de analito.

Este método permite compensar los errores aleatorios de la medida que afectan a la precisión, así como errores sistemáticos en la preparación de la muestra que afectan a la exactitud. Esto es debido a que las señales analíticas del patrón interno y del analito fluctúan de la misma manera frente a las fluctuaciones aleatorias del método y del instrumento de medida, y, por lo tanto, la relación entre ambas señales



permanecerá constante frente a dichas fluctuaciones. Por otra parte, si las señales analíticas del analito y el patrón interno son afectadas de igual manera debido a la influencia del efecto matriz de la muestra, su relación será independiente de dicho efecto. Y, finalmente, los errores producidos en la preparación de la muestra por pérdidas de la misma durante su manipulación, no se reflejarán en la cuantificación, pues tanto todos los analitos presentes en la muestra, así como el patrón interno se perderán en las mismas proporciones.

A pesar de estas importantes ventajas, la utilización de este método presenta algunas dificultades, ya que no es sencillo conseguir un patrón interno adecuado. Este tiene que ser un componente cuya señal analítica sea similar a la del analito, para que la relación entre ambas sea apropiada. Pero debe ser suficientemente diferente para que el análisis pueda diferenciar claramente entre la señal de analito y la de patrón interno. Si se trata de un patrón interno añadido a la muestra, debemos asegurarnos que este va a ser un componente que nunca estará presente en la serie de muestras a analizar. Y si se trata de un patrón interno que es componente mayoritario, hay que tener la seguridad de que siempre estará presente en una concentración suficientemente alta como para que pueda ser considerada constante.

## 8. MANIPULACIÓN DE MUESTRAS

En esta sección, vamos a considerar solo algunos conceptos muy generales sobre como debe realizarse tanto la toma de muestras representativas como su posterior manipulación en el laboratorio. No se pretende recoger aquí toda la información referente a este tema, sino solo servir de recordatorio sobre qué consideraciones se deben realizar antes de llevar a cabo este importante paso del análisis y caracterización de materiales. Se recomienda al lector en este sentido la lectura del capítulo «Calidad en el laboratorio», que le dará una visión sobre la normalización de procedimientos tanto en la preparación de las muestras como en el correcto uso de las técnicas descritas en este libro. Este aspecto es especialmente importante cuando el laboratorio da servicio a clientes externos que demandan que los resultados proporcionados estén certificados por un organismo de acreditación independiente, como ISO (internacional), CEN (europeo) o UNE (español).

Aunque pueda resultar evidente, no está nunca de más recordar lo imprescindible que resulta un cuaderno de laboratorio para cualquier actividad que se realice, y el análisis de muestras es una de ellas. En este sentido, cada muestra debería tener una entrada independiente dentro de nuestro cuaderno, y de cada una de las muestras deberíamos anotar al menos la siguiente información:

1. *Número de muestra.* Cada muestra debe tener un número asignado que nos sirva de referencia para una identificación rápida y no sometida a la ambigüedad de un nombre, que podría repetirse en varias muestras similares o dar lugar a confusión si los nombres son similares. Este número puede ser también una combinación sencilla de caracteres alfanuméricos (por ejemplo, A32), y la forma más sencilla de asignarlo es de manera consecutiva según se reciban las muestras.

2. *Nombre de la muestra.* De manera adicional al número de muestra, siempre merece la pena tener un nombre corto que identifique la muestra, pues muchas veces es mejor referirse a ella usando este nombre, y es un mecanismo de seguridad adicional en caso de una asignación incorrecta del número de muestra. El sistema apropiado es usar un nombre que se refiera a alguna de las características propias de la muestra, y que la distinga de otras similares, pero intentando que sea corto y no muy complicado.
3. *Origen y referencia cruzada.* Aquí se incluye información sobre de donde proviene la muestra, así como todos los datos adicionales que se conozcan de ella. También se deben incluir su nombre y número de referencia previamente asignados en origen, que en principio no coincidirán con el nombre y número de referencia de nuestro cuaderno.
4. *Fecha y hora de recepción.* Estos datos permiten en muchas ocasiones aclarar problemas que surgen con la identificación de las muestras, que en ocasiones no se generan en nuestro laboratorio sino en el lugar de donde provienen.
5. *Peso y volumen de muestra.* Conviene registrar un valor aproximado de estos parámetros en el cuaderno, pues es una identificación más de una característica de la muestra, en caso de confusión con otras, y porque nos limitará también las técnicas que podemos usar.
6. *Información requerida.* Aquí se define el problema analítico que nos plantea la muestra, esto es, qué información específica es necesario obtener de ella, y en qué condiciones, en el caso de que se requiera un pretratamiento concreto o un tratamiento *in situ*.
7. *Técnicas a aplicar.* En función de la información que se requiera y/o de la solicitud que nos hagan, se seleccionarán las técnicas apropiadas. De una manera similar a lo que hemos hecho para la muestra, registraremos los datos correspondientes a la aplicación de cada una de las técnicas sobre dicha muestra, anotando al menos los siguientes datos:
  - Fecha y hora de realización del análisis.
  - Identificación de la información obtenida (nombre y localización del fichero de datos, por ejemplo, si se utiliza una computadora como dispositivo de lectura).
  - Datos específicos de la técnica (tipo de instrumento, parámetros del equipo y del análisis, etc.).
  - Observaciones.

Vamos ahora a mencionar tres aspectos de interés general en la manipulación de muestras y a describir algunas de sus características generales.

### 8.1. Muestreo

Antes de disponer de la muestra en el laboratorio, es necesario tomar una muestra del mundo real. En general, esta muestra será de un volumen o peso muy inferior al sistema que pretendemos analizar, pero deberá ser representativa, esto es, las propiedades de la muestra deben ser las mismas que las del sistema del que la hemos obtenido. La obtención de esta muestra representativa se realiza mediante muestreo de sistema real, y este muestreo puede ser muy complejo en algunos casos, llegando a requerir diferentes formas de realizarlo, lo que significa diferentes muestras con sus correspondientes análisis, como puede ser el caso de un río, que al menos requiere tres muestras (orilla, superficie y profundidad), o una mina, que puede generar multitud de muestras dependiendo de qué tipo de caracterización necesitemos. En muchos muestreos es conveniente recurrir a la legislación correspondiente al respecto, ya que esta es la que va a establecer si nuestros análisis tendrán validez legal o no, lo que en muchos casos es el objetivo de un análisis de materiales.

El objetivo final es obtener una muestra que es la que se utilizará en el laboratorio. Esta muestra puede ser básicamente de cuatro tipos diferentes:

1. *Gaseosa*. Los recipientes habituales para las muestras gaseosas son tubos metálicos o de vidrio de entre 0,2 y 1,0 litros de capacidad. En algunos casos es posible utilizar bolsas de plástico de capacidad similar, siempre que tengamos la seguridad de que ninguno de los analitos es permeable al plástico utilizado, y de que el plástico utilizado no permea humedad ambiente, o que esta no afecta a la muestra. En algunos casos, en los que se quiere muestrear un gas a nivel de trazas en una determinada atmósfera, se puede hacer pasar esa atmósfera por un material adsorbente selectivo que acumule el analito gaseoso de interés, para después desorberlo durante el análisis.
2. *Líquida*. Se pueden usar recipientes tradicionales con una sola boca con tapa, o recipientes más complicados, con apertura automática y diferentes entradas si se requiere un muestreo complicado y a distancia. Hay que tener en cuenta aquí que podemos obtener muestras no homogéneas, en las que haya presente fase acuosa y fase orgánica, y tendremos que decidir, en función de las necesidades, si son analizadas simultáneamente o por separado. Igualmente, si tenemos sólidos en suspensión, el filtrado previo al análisis y el lavado del sólido, si es necesario, tendrán que ser considerados.
3. *Sólida*. El muestreo de un sólido es el que suele generar muestras más heterogéneas. Aquí sí que se debe considerar cuidadosamente si el análisis se realiza sobre una parte de la muestra o sobre otra, en el caso de que sean perfectamente distinguibles. El conocimiento exacto del sistema que pretendemos analizar nos permitirá decidir esta cuestión. En otros casos, será ne-

cesaria una homogeneización de la muestra. En cualquiera de los dos casos, un tratamiento previo común a casi todas las técnicas es la reducción del tamaño de partícula hasta obtener un tamaño de partícula manejable en el laboratorio.

4. *Metales.* Aunque se trata de muestras sólidas, se han separado aquí los metales y en general los sólidos compactos que se ven afectados de manera importante por una exposición prolongada a las condiciones ambientales, como es la corrosión en el caso de los metales. En este tipo de sólidos, hay una diferencia importante entre analizar la superficie macroscópica de la muestra (del orden del milímetro) y analizar su interior, por lo que en este caso siempre deberemos separar la muestra en dos: superficie exterior y masa interior. Dado que con el tiempo la muestra del interior se transformará de nuevo en superficie exterior, la separación se realiza siempre inmediatamente antes del análisis correspondiente o aislando convenientemente la muestra.

## 8.2. Muestra instrumental representativa

En el punto anterior se han comentado algunos aspectos sobre cómo obtener una muestra representativa del sistema que vamos a analizar. Pero, aun así, la muestra que llega al laboratorio puede tener un volumen muy superior al que una técnica instrumental requiere. Por ello, es habitual reducir el volumen de la muestra. En muestras de gran homogeneidad esto no es ningún problema, pues cualquier porción que se tome de ella será una parte alícuota. Pero en muestras más heterogéneas, lo cual se suele restringir a muestras sólidas, habrá que recurrir a métodos más sistemáticos, como el amontonamiento y división en cuartos, o al uso de tolvas de división.

Una vez reducido el volumen de muestra sólida, es posible que el tamaño de partícula no sea aún el adecuado para la técnica instrumental, y necesitemos reducirlo. En la mayor parte de las técnicas el tamaño adecuado es del orden de micras. En este segundo proceso de reducción y selección del tamaño de partícula es donde comienzan a aparecer los errores experimentales de manipulación de muestra. Estos errores son debidos fundamentalmente a la pérdida de analito, ya que puede darse el caso de que uno de los analitos se pierda más que otros, y a la contaminación, es decir, a la introducción de analitos que originalmente no estaban en la muestra o al aumento de la concentración de uno de los analitos presentes. Los sistemas de reducción del tamaño de partícula son variados, aunque los más usados en el laboratorio son los morteros y los molinos de bolas. Para evitar la pérdida de analito o la contaminación, hay que seleccionar adecuadamente el material para el mortero o para las bolas del molino en función de la naturaleza de la muestra. Los materiales más habituales son ágata, alúmina, carburo de silicio, carburo de boro, porcelana y acero.

Después de cada pulverizado se realiza un tamizado de la muestra, el cual va seleccionando el tamaño de partícula dentro de un determinado rango o por debajo de un determinado valor máximo.

### 8.3. Humedad

Debido a la exposición al ambiente, la práctica totalidad de las muestras sólidas analizadas en este planeta, excepto los metales nobles, materiales hidrófobos y similares, contienen agua en mayor o menor medida. Por esta razón, el análisis del agua suele ser un capítulo aparte del análisis de materiales, y como ya se comentó en la sección 5.3.1, puede ser considerada en este sentido como uno de los componentes básicos del material. El agua puede estar presente en la muestra en diferentes formas:

1. *Agua absorbida*. Es la que se encuentra en el interior de los poros abiertos de la muestra sólida, y que no interacciona con la superficie, de manera similar al agua en el interior de una esponja.
2. *Agua adsorbida*. Es la que se encuentra interaccionando con la superficie de la muestra. Dependiendo de la naturaleza de dicha superficie, esta interacción será más o menos intensa.
3. *Agua ocluida*. Es la que se encuentra en el interior de los poros cerrados del material, y que por lo tanto no tiene posibilidad de escapar si no se forma una grieta que abra el poro. Es agua que queda en el interior del sólido cuando este se forma o sintetiza.
4. *Agua de cristalización*. Es el agua que forma parte de la estructura cristalina del sólido, y cuya pérdida produce, por tanto, un cambio importante en su estructura. Forma parte de su fórmula estructural, por ejemplo,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pero la molécula de agua constituye una unidad separada.
5. *Agua de constitución*. Esta es la que se forma en la descomposición de determinados sólidos, sin que se encuentre previamente de una forma diferenciada, como es el caso, por ejemplo, del hidróxido de calcio:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Aquí, las diferentes formas de agua se han ordenado de forma creciente según su estabilidad, esto es, es más fácil eliminar del sólido el agua absorbida que el agua adsorbida y así sucesivamente. Ya se comentó que una forma útil de caracterizar el contenido de agua es el Análisis Térmico, por lo que este sería también el orden en que el agua sería eliminada al aumentar la temperatura. En muchas ocasiones, no solo conviene analizar el agua, sino también hay que eliminarla antes de proceder con otro tipo de análisis. En estos casos se recurre al secado de la muestra, en las condiciones que hayamos determinado en el análisis térmico, y que se puede realizar de diversas formas:

- Estufa de temperatura controlada, con la precaución de que a la temperatura de secado no estemos eliminando componentes de la muestra diferentes del agua.

- Desecador, en que la muestra se pone en contacto en la misma cámara con materiales muy hidrofílicos que eliminan el agua selectivamente a temperatura ambiente.
- Secado de líquidos orgánicos, que se puede realizar por destilación en presencia de agentes desecantes que eviten la formación de azeótropos con el agua.
- Métodos especiales, como la liofilización, las membranas de intercambio, los hornos de microondas, etc.

En otros casos necesitaremos utilizar sistemas de control de humedad, que mantienen una humedad constante en caso de que nos interese que la muestra permanezca con su humedad original.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, TIMOTHY A. *Principles of Instrumental Analysis*, 7ª Ed., Brooks Cole (Cengage), 2018.
- [2] RUBINSON, JUDITH F.; RUBINSON, KENNETH A. *Análisis Instrumental*, Pearson Education, 2000.
- [3] HAM, BRYAN M.; MAHAM, AIHUI; *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*, Wiley, 2015.
- [4] HARRIS, DANIEL C. *Quantitative Chemical Analysis*, 9º Ed., W.H. Freeman and Company, 2015.
- [5] PETROZZI, SERGIO. *Practical Instrumental Analysis: Methods, Quality Assurance and Laboratory Management*, Wiley, 2013.
- [6] *Encyclopedia of Materials Characterization*. (BRUNDLE, C. RICHARD; EVANS, CHARLES A., JR.; WILSON, SHAUN; Editores), Butterworth-Heinemann, 1992.
- [7] DEAN, JOHN A. *Analytical Chemistry Handbook*, 2ª Ed., McGraw-Hill, 2004.
- [8] COYNE, LELIA M.; MCKEEVER, STEPHEN W.S.; BLAKE, DAVID F. *Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces*, American Chemical Society, 1990.
- [9] *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. (DELANNAY, FRANCIS; Editor), Marcel Dekker, INC., 1984.
- [10] *Experimental Methods in Catalytic Research*. (ANDERSON, ROBERT B.; DAWSON, PETER T.; Editores), Academic Press, 1976.
- [11] FIERRO, J.L.G. *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 57, Elsevier, 1990.