

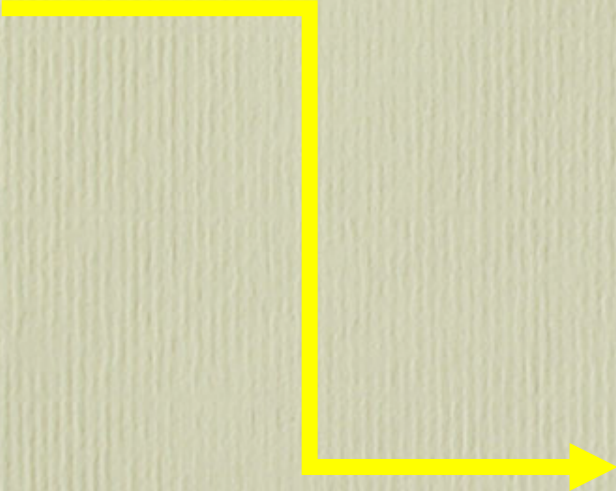
INSTRUMENTOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS AMBIENTAL

UNIDAD I: BASES DE LA INSTRUMENTACIÓN

Dr. en C. Huemantzin Balan Ortiz Oliveros
hbortizo@uaemex.mx



Objetivo de la Unidad I:



El alumno analizará, interpretará e integrará los conceptos relacionados con la instrumentación y análisis químico, tales como: los diferentes tipos de medición, error e incertidumbre, técnicas de muestreo, entre otros; contribuyendo a la capacidad de comprensión de los fenómenos que originan la problemática general de los recursos naturales, mostrando calidad tanto en el trabajo individual como de equipo, con una visión de cuidado al entorno biofísico.



INTRODUCCIÓN

¿QUÉ ES LA QUÍMICA ANALÍTICA?



Rama de la Química que se encarga de identificar y cuantificar los componentes de la materia.



Herramienta de los científicos y tecnólogos encargados de establecer las causas de la degradación del ecosistema, como consecuencia de las actividades antropogénicas.





¿CUÁLES SON LOS PASOS NECESARIOS PARA REALIZAR UN ANÁLISIS?



- 1) Muestreo
- 2) Conversión del analito a una forma adecuada para la medición
- 3) Medición
- 4) Cálculo e interpretación de las mediciones

MEDICIÓN





Muestreo

- I. Implica un razonamiento estadístico en el que se obtendrán conclusiones sobre la composición global de la muestra a partir del análisis de una porción muy pequeña del material.
- II. Tiene como objetivo garantizar que las muestras obtenidas, de cualquier sistema, no sufran alteraciones significativas en la composición física, química o biológica que puedan afectar su representatividad.





Conversión del analito a una forma adecuada para la medición



- a) Trabajo previo de diversos tipos de determinaciones físicas y químicas.
- b) Elimina interferencias.
- c) Se utiliza recurrentemente en el análisis cuantitativo y cualitativo de metales.
- d) Implican reacciones:
 - Ácido-base.
 - Óxido-reducción.
 - Formación de complejos.
 - Precipitación química.

MEDICIÓN





MEDICIÓN



Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud o propiedad física de algún objeto o fenómeno, con propósito de comparación.



En el interviene cuatro sistemas:

- 1) Objeto que se desea medir.
- 2) Instrumento de medición.
- 3) Unidad de medida, suele estar incluido en el instrumento.
- 4) Operador que adquiere o realiza la medición.





Existen dos tipos de mediciones:

- I. Directas:** Se realiza comparando la magnitud que interesa medir con un *patrón* o con las unidades de una escala material y contando el número de veces que la unidad está contenida en la magnitud.

- II. Indirectas:** Supone una medición directa de algo que no es lo que se mide.



TIPOS DE MEDICIONES EN EL ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Cualitativa



Se encarga de identificar los componentes de la materia. Es decir “que elementos o compuestos (analito) ” están presentes en la muestra

Cuantitativa



Se interesa en la determinación de “que cantidad” de una sustancia en particular está presente en una muestra.

Si el analito $> 1\%$: Componente principal.

Si el analito $0.1-1\%$: Componente menor.

Si el analito $< 0.1\%$: Componente vestigial.





Exactitud y Precisión

Exactitud



Resultado que concuerda o se aproxima significativamente, con el valor real de una cantidad medida.



Error



Representa la diferencia que existe entre el valor medido y el real.

Precisión



Concordancia que tienen entre si un grupo de resultados experimentales; no tienen relación con el valor real.



Se expresa por lo general en términos de la *desviación estándar*

Exactitud y Precisión





Tipos de Errores

Determinados



Error sistemático e unidireccional, que tiende a reproducirse. Puede predecirse e eliminarse con cálculos apropiados.

Indeterminados



Están asociados a la ineptitud del analista.





Error Determinado



- A. Sistemáticos: debido al método de análisis.
- B. Operativos: debidos a la pericia del experimentador.
- C. Instrumentales: debido a la avería del instrumento de medición.



En función de sus efectos al resultado, se pueden clasificar como:

- a) Constantes: El resultado presenta siempre un error de la misma magnitud. Cuanto mayor es la muestra menor es el error.
- b) Proporcionales: El valor absoluto de este tipo de errores varía con el tamaño de la muestra.

Tipos de Errores





En términos matemáticos, el error puede estimarse de forma absoluta o relativa:

$$E_{abs} = V_{exp} - V_{real}$$

$$E_{rel} = \frac{V_{exp} - V_{real}}{V_{real}}$$





INCERTIDUMBRE



Permite estimar el grado de validez de los datos que se obtienen y expresar los límites del intervalo dentro de los cuales se ésta seguro de capturar el valor verdadero.



$$X = X_o \pm dx$$

Donde

dx: Representa la incertidumbre absoluta, y representa los límites de confianza dentro de los cuales se está seguro de que el valor verdadero se encuentra en dicho intervalo.

X_o: Magnitud leída del instrumento o el valor promedio.





CIFRAS SIGNIFICATIVAS

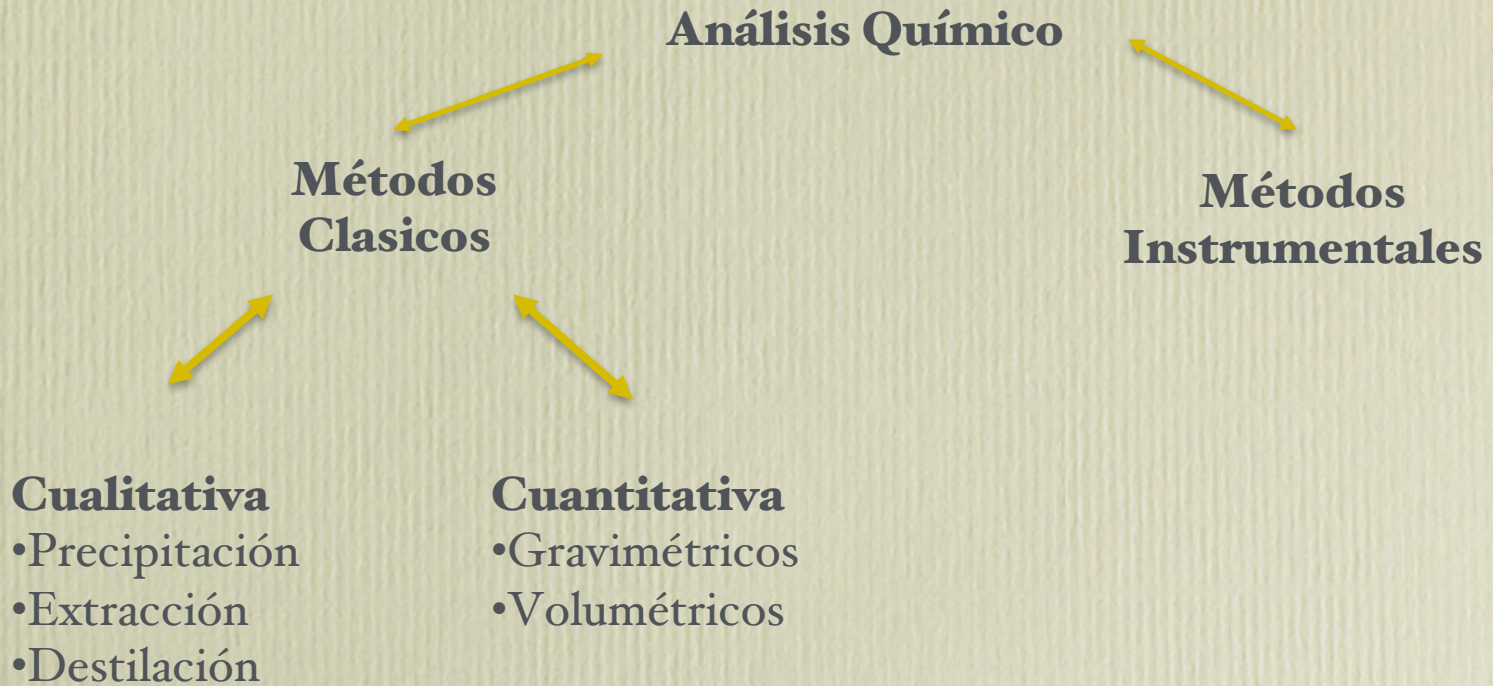
Número correcto de cifras, que indica implícitamente la mínima escala del instrumento empleado en la medición y que permite identificar la incertidumbre que esta asociado a la medida.





Cálculo e interpretación de las mediciones

Clasificación de los Instrumentos de Medición



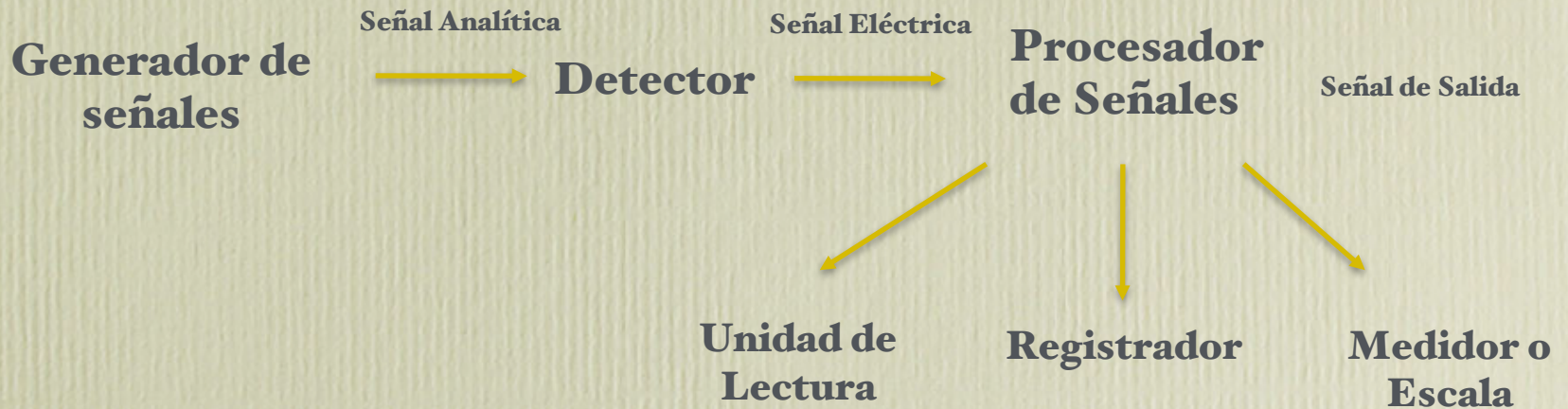
Clasificación de los Instrumentos de Medición

MÉTODO INSTRUMENTAL	SEÑAL
Espectroscopía de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones, etc.); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos C, UV y visible)	Emisión de Radiación
Espectrometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR), Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de resonancia de espín electrónico	Absorción de Radiación
Turbidimetría, nefelometría; espectroscopía Ramam	Dispersión de la Radiación
Métodos de rayos X y de electrones	Difracción de la Radiación
Métodos de activación neutrónica y de dilución isotópica	Radiactividad
Conductimetría	Resistencia Eléctrica
Conductividad térmica, termogravimetría y métodos de entalpia	Propiedades Térmicas
Potenciometría	Potencial Eléctrico
Métodos Cinéticos	Velocidad de Reacción
Espectrometría de Masas	Razón de Masa carga





Componentes Básicos de un Equipo Instrumental





¿Cómo se debe seleccionar el Método Instrumental?



- 1) Exactitud y precisión requeridas.
- 2) Volumen disponible de las muestras (sensibilidad).
- 3) Intervalo de concentración del analito (sensibilidad).
- 4) Posibles interferencias en la composición de la muestra (selectividad).
- 5) Propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra.
- 6) Número de muestras a analizar.





Existen otras características que influyen en la elección del método, estas son:

- I. Velocidad
- II. Facilidad y comodidad
- III. Habilidad del operador
- IV. Costo y disponibilidad del equipo
- V. Costo por muestra





Criterios Numéricos para Seleccionar el Método

- Precisión
- Exactitud
- Sensibilidad
- Límite de detección
- Intervalo de concentración
- Selectividad





SENSIBILIDAD



Es la capacidad del método para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Esta limitada por la pendiente de la curva de calibración y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida.

$$S = mc + S_{b1}$$

Donde:

S: La señal medida.

c: Concentración del analito.

S_{b1} : La señal instrumental para un blanco.

m: Sensibilidad de calibración.



Límite de Detección



Viene dada por la concentración mínima del analito que puede detectarse para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco.

$$C_m = \frac{S_m - \overline{S_{b1}}}{m}$$

$$S_m = \overline{S_{b1}} + kS_{b1}$$

Donde:

S_m : Mínima señal analítica distinguible.

k : Múltiplo de seguridad (3).

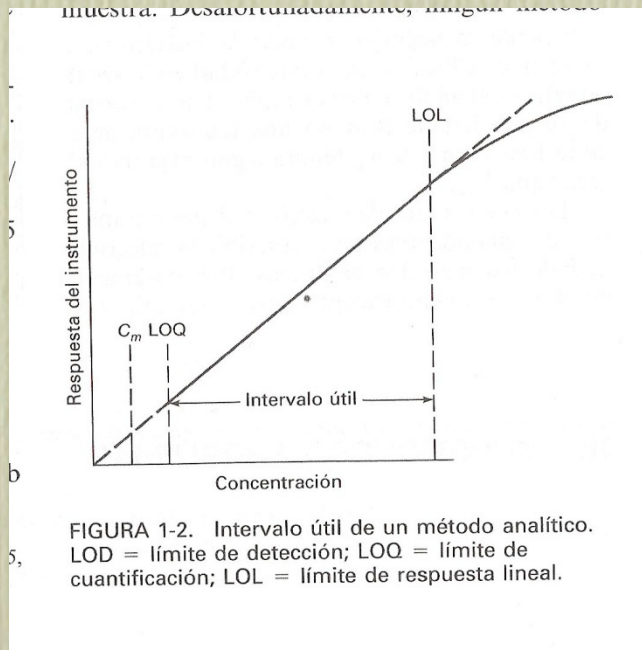
s_{b1} : Desviación estándar de la señal del blanco

S_{b1} : Media

INTERVALO DE CONCENTRACIÓN APLICABLE



Intervalo que va desde la concentración más pequeña con la que pueden realizarse medidas cuantitativas (LOQ) hasta la concentración a la que la curva de calibración se desvía de la linealidad (LOL).



Skoog et al. 2001





SELECTIVIDAD



Denota el grado de ausencia de interferencias debidas a otras especies contenidas en la matriz de la muestra.





MEDICIÓN ANALÍTICA

Señal Analítica



Componente que lleva la información acerca del analito que interesa al investigador.

Ruido



Esta compuesta por información ajena y no deseada por que degrada la exactitud y la precisión del análisis, ya que aumenta el LOL.



- Ruído químico
- Ruído instrumental





Ruido Químico



Proviene de múltiples variables incontroladas que afectan a la química del sistema que se analiza.

Ejemplos:

- Variación del equilibrio químico debido a la presión o temperatura.
- Fluctuaciones en la humedad de las muestras.
- Vibraciones que provocan la estratificación de sólidos.





Ruido Instrumental



Ruido asociado a cada componente del equipo instrumental, se pueden clasificar en

- Térmico
- Disparo
- Parpadeo
- Ambiental





TÉCNICAS DE MUESTREO



Conjunto de normas dirigidas a garantizar que las muestras recolectadas no sufran alteraciones significativas en su composición física, química o biológica que puedan afectar su representatividad.





MUESTREO DE AGUA

OBJETIVO



Establecer los lineamientos para realizar la recolección, conservación y transporte de muestras de aguas epicontinentales, lagunas costeras, estuarios y marinas, para garantizar que no se produzcan alteraciones significativas en su composición física, química o biológica que pudieran alterar su representatividad.





REQUISITOS DEL MUESTREO



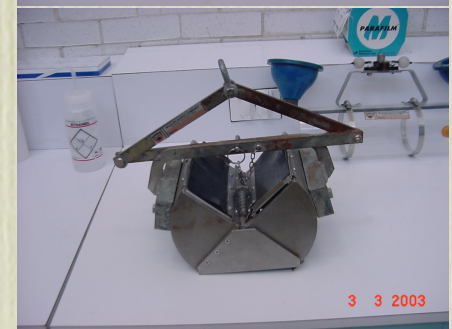
- a) Equipos y Materiales
- b) Reactivos y Estándares
- c) Plan de Muestreo



Equipos y Materiales

- Equipos de Análisis:
 - i. Analizadores multipruebas (Hydrolab, Hach, etc).
 - ii. Conductímetro.
 - iii. Oxímetro.
 - iv. Potenciómetro.

- Equipos de Muestreo:
 - i. Botella Winkler.
 - ii. Botella Van-Dorn.
 - iii. Botella de Kemmerer.
 - iv. Botella de Niskin.
 - v. Cubeta de plástico.
 - vi. Disco de Secchi.
 - vii. Sistema de posicionamiento global.





Reactivos y Estándares

Estos pueden variar en función del tipo de equipos de medición que se utilicen, ejemplos:

- Disoluciones amortiguadoras (buffer) de pH 4, 7 y 10.
- Disoluciones de KCl para rellenar electrodos.
- Disolución de KCl 0.1 N, preparada con KCl grado estándar primario.
- Disolución NaCl 0.1 N, preparada con NaCl grado estándar primario.
- Agua destilada, con pH 7 y conductividad menor a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Plan de Muestreo

Debe contemplar:

- Objetivo
- Fecha de ejecución
- Recopilación de información cartográfica
- Vista preliminar para recabar información del sitio
- Red de muestreo
- Número, tipo y frecuencia de muestreo
- Establecimiento de parámetros fisicoquímicos in situ
- Establecimiento de parámetros fisicoquímicos y biológicos que serán medidos en el laboratorio.
- Tipo de recipientes y preservadores de las muestras en función del parámetro que se pretende medir
- Responsables de muestreos, de toma de muestras y medición de parámetros in situ.



Red de Muestreo



Conjunto de sitios seleccionados para tomar muestras.

La Red de Muestreo debe considerar al menos:

- ✓ Accesibilidad, considerando los planos de carreteras y brechas, así como el tiempo de recorrido de un sitio a otro.
- ✓ Croquis con la ubicación de cada uno de los sitios a muestrear.
- ✓ Profundidad a la que se realizará la extracción de las muestras.
- ✓ Disponibilidad de datos anteriores sobre el área y la calidad del agua.
- ✓ Localización de entradas, salidas y descargas.
- ✓ Estos elementos proporcionan información necesaria para evaluar y seleccionar los puntos ideales de muestro, de esta forma se garantiza que la composición fisicoquímica y biológica del agua sea representativa.



Número de Muestras

El número de muestras se selecciona en función de:

- ✓ Recursos disponibles (humanos, materiales y económicos).
- ✓ Métodos disponibles para tomar, conservar y garantizar la calidad de las muestras y análisis.
- ✓ Capacidad de análisis del laboratorio.
- ✓ Tiempo límite para su procesamiento.
- ✓ Características particulares del sistema en estudio, tales como: régimen de flujo, afluentes, infiltraciones, masa acuática, mareas, condiciones climáticas, entre otros.
- ✓ Límites de detección y cuantificación de los métodos analíticos.





Tipo de Muestras

Pueden ser:

- ✓ Aleatoria, ya sea Simple o Compuesta.
- ✓ Dinámica.
- ✓ Estática.
- ✓ Heterogénea.
- ✓ Homogénea.
- ✓ Sistemática, tanto simple como compuesta.

El volumen de las muestras deberá ser el suficiente para el tipo de análisis que se realizará, asegurando la validez estadística de los datos obtenidos.





Frecuencia de Muestreo

Se debe considerar al menos:

- Características ambiental: épocas de sequias, de lluvias, de vientos, etc.
- Hidrodinámica del lugar.
- Manejo del cuerpo de agua.



Técnicas de Recolección de Muestras

- Para obtener muestras a diferentes profundidades se empleará una botella o muestreador tipo Van-Dorn.
- En la colecta de muestras para oxígeno disuelto se utilizará una botella Winkler.
- La extracción de la muestra podrá ser:
 - a) Automática, por medio de equipos mecánicos que permiten el muestreo a diferentes niveles y tiempos.
 - a) Manual, por medio de la toma directa de la muestra en el envase de muestreo.



Selección de Profundidad de Recolección de Muestras

Profundidad de muestreo en lagos (SARH, 1979).

PROFUNDIDAD TOTAL DEL SITIO DE MUESTREO (m)	PROFUNDIDAD DE MUESTREO
≤ 1.5	Profundidad media
$> 1.5 < 3$	0.5 m de la superficie y a 0.5 m del fondo
$> 3 \leq 10$	0.5 m de la superficie, profundidad media y a 0.5 m del fondo
> 10	0.5 m de la superficie, 10 m de profundidad y 0.5 m del fondo
Presas	0.5 m de la superficie, 10, 25, 50 m de profundidad y 0.5 m del fondo
Agua marina	En superficie, 10, 20 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 m, después cada 100 m



Muestreo en Sistemas Lóticos

✓ Se debe considerar las influencias de la contaminación en el segmento del río que se desea muestrear.

En la Tabla II se presentan algunas recomendaciones para evaluar las posibles influencias.

TIPO DE CORRIENTE	SEGMENTO A CONSIDERAR
Río grande (más de 20 m de ancho)	10 km arriba del sitio de muestreo
Río mediano (10 a 20 m de ancho)	5 km arriba del sitio de muestreo
Río chico (3 a 9 m de ancho)	3 km arriba del sitio de muestreo
Arroyo (menos de 3 m)	1 km arriba del sitio de muestreo

(SARH, 1979).

✓ Se deben muestrear aquellos sitios en donde se aprecien cambios fuertes del marco físico ambiental, zonas cubiertas de vegetación, cambios en la dinámica de circulación y profundidad.





Muestreo en Lagos, Presas, Embalses y Esteros

- Afluentes y efluentes.
- Dentro del cuerpo de agua, específicamente donde se observe una mezcla uniforme con los afluentes.
- En corrientes interiores de las lagunas o estuarios que presenten un flujo tal que se aprecie cambios sustanciales en la concentración de los contaminantes.

Preservación de Muestras

Parámetro	Recipiente	Volumen	Preservación	Tiempo de
		Mín(ml)		Almacenamiento
Acidez	Vidrio, polietileno o polipropileno	100	Refrigerar a y oscuridad	24 horas
Alcalinidad	Vidrio, polietileno o polipropileno	200	Refrigerar a y oscuridad	24 horas
Color	Polietileno	100	Refrigerar a y oscuridad	48 horas
DBO ₅	Polietileno o vidrio	500	1.5 mg de 2-cloro-6 (triclorometil) piridina	6 horas
DQO	Polietileno	200	Refrigerar a y oscuridad Adicionar H ₂ SO ₄ , pH ≤ 2	Analizar lo antes posible
Dureza Total	Polietileno	100	Refrigerar a	180 días
Grasas y Aceites	Vidrio	1000	Refrigerar a y oscuridad	24 horas
Fosfatos	Polietileno	100	Refrigerar a y oscuridad	48 horas
Nitrógeno de nitratos	Polietileno	100	Refrigerar a y oscuridad	48 horas
Sulfatos	Polietileno	100	Refrigerar a y oscuridad	28 días
SAAM	Polietileno	200	Refrigerar a y oscuridad	48 días
Turbiedad	Polietileno	100	Refrigerar a y oscuridad	48 horas
Coliformes totales	Vidrio	1000	1 ml de solución de tiosulfato de sodio (1%)	6 horas
Coliformes fecales	Vidrio	1000	1 ml de solución de tiosulfato de sodio (1%)	6 horas
Metales	Polietileno	1000	HNO ₃ , pH < 2	180 días



EJERCICIO:

Investigar los requisitos establecidos por la Ley de Metrología para la validación legal de resultados analíticos. Describirá la importación normativa de contar con un sistema de gestión de calidad en los laboratorios de prueba.

REFERENCIAS

- Schnoor, J. L. 1996. *Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air, and soil*. New York: Wiley. Clasificación. TD423 .S37 1996
- Rodier J. *Análisis de las aguas*. España: Clasificación. QD142. R6262
- Evia, Harris D. C. 1992. *Análisis químico cuantitativo*. España: Grupo Editorial Iberoamérica
- Skoog, D. A., West. D. M., Holler F. J. 2001. *Química analítica*. 7ª Ed. McGraw-Hill
- Holman J P. 1978. *Métodos experimentales para ingenieros*. McGraw-Hill
- Bettelheim F. 1971. *Experimental physical chemistry*. SAUNDERS GOLDEN
- Braithwaite A and Smith F. J. 1985. *Chromatographic methods*. Fourt edition. Chapman and Hall
- NMX-EC-17025-IMNC-2000, ISO/IEC 17025: 1999. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. IMNC
- Pickering W.F. 1980. *Química analítica moderna*. España: Reverte Barcelona.



Universidad Autónoma del Estado de México

**GRACIAS POR SU
ATENCIÓN**

Facultad de Planeación Urbana y Regional

Licenciatura en Ciencias Ambientales

