

# LIMITES DE DETECCION E INTERVALOS ANALITICOS DE LOS PROCEDIMIENTOS INDIRECTOS INVERSOS EN LA ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

M. Alvarez Prieto, H. Goenaga Infante y G. Mora de la Cruz.

*Departamento de Análisis, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana 4, Cuba.*

Recibido: 4 de julio de 1996.

**RESUMEN.** Se presenta una nueva clasificación de los procedimientos analíticos indirectos basada en la proporcionalidad entre la señal del elemento medido y la concentración del analito. Ellos se clasifican en de proporcionalidad directa e inversa. En esos últimos los conceptos establecidos de límite de detección e intervalo analítico no son directamente aplicables. Partiendo de ello, se discuten nuevos conceptos que se derivaron de las definiciones establecidas para los procedimientos analíticos directos. Ellos se aplican a un procedimiento analítico desarrollado para determinar azufre en plata con el empleo de la espectrometría de absorción atómica con llama, midiendo la señal de bario. Se proponen las nuevas definiciones de límites de detección directo e inverso y se demuestra su importancia práctica. También se definen los intervalos analíticos directo e inverso. Se discuten aspectos relacionados con la estimación práctica de los límites de detección y los intervalos analíticos.

**ABSTRACT.** A new classification of the indirect analytical procedures is presented. It is based on the proportionality between the measured element signal and the concentration of the analyte. They are classified in indirect procedures of direct and inverse proportionality. In the inverse indirect analytical procedures the concepts of limit of detection and analytical range are not directly applicable. Starting from this, new concepts derived from the established definitions for the direct analytical procedures are discussed. They are applied to a procedure for the determination of sulphur in silver, by means of the flame atomic absorption spectrometry, measuring the barium signal. The new definitions of direct and inverse limits of detection are proposed, with a discussion concerning their practical importance. Also, the direct and inverse analytical ranges are defined. Some aspects related to the practical importance of the detection limits and analytical ranges are discussed.

## INTRODUCCION

La IUPAC ha definido claramente los procedimientos analíticos indirectos.<sup>1</sup> En la determinación de Si mediante la señal de Mo<sup>2</sup> la señal del elemento medido es directamente proporcional a la concentración del analito. Sin embargo, en la determinación de S mediante su precipitación como BaSO<sub>4</sub> seguida de la determinación del exceso del Ba<sup>2+</sup> que queda en solución mediante espectrometría de absorción atómica con llama, la señal de Ba es inversamente proporcional a la concentración del no metal.<sup>2</sup> Adaptando ese procedimiento puede determinarse S en Ag recuperada a partir de desechos fotográficos. Para diferenciar los tipos de procedimientos indirectos en este trabajo se propone clasificarlos en indirectos de proporcionalidad directa e indirectos de proporcionalidad inversa.

Para emplear un procedimiento analítico es necesario validarlo previamente lo que significa evaluar algunas de sus características tales como el límite de detección y el intervalo analítico.<sup>3</sup>

La IUPAC ha establecido una definición del límite de detección ampliamente aceptada.<sup>1</sup> Aunque la definición parece precisa, se han propuesto varios enfoques que difieren debido a su interpretación.<sup>5</sup> Todos ellos hacen uso de la desviación típica de la señal del blanco. La influencia de la matriz de la muestra junto al carácter poco realista de los límites de detección obtenidos a menudo, ha originado múltiples trabajos e ideas disímiles.<sup>5,6</sup>

Ante esa situación, una entidad científica de prestigio ha establecido recomendaciones que intentan conciliar esos problemas y que resultan muy útiles para la definición, estimación y uso del límite de detección.<sup>7</sup> Esas recomendaciones

vinculan el límite de detección al sistema analítico (SA) y al "blanco de campo". El SA comprende todos los factores que intervienen en la obtención de los resultados y que contribuyen a su variabilidad. Es más apropiado conceptuar el límite de detección como un valor que se puede obtener rápidamente y que tiene un carácter orientativo sobre las posibilidades de un SA, que gastar esfuerzos y tiempo en su determinación precisa.<sup>7</sup> El "blanco de campo" es una muestra hipotética cuya concentración del analito es nula. Como tal puede utilizarse un blanco en el que se ha simulado la matriz de la muestra y que se somete a las operaciones del procedimiento analítico. Este debe distinguirse del "blanco instrumental" que consiste en el solvente y que conduce al "límite de detección instrumental".

El intervalo analítico de un procedimiento es el intervalo de concentraciones del analito para el cual no se excede un valor establecido de la desviación típica relativa (DTR) de sus concentraciones estimadas.<sup>4</sup> Con él se especifica el intervalo de concentraciones del analito en que se logra una precisión dada.

Esas definiciones del límite de detección y el intervalo analítico no son directamente aplicables para los procedimientos indirectos de proporcionalidad inversa. Resulta necesario extenderlas y establecer otras nuevas. Debe procurarse que sean consistentes con las establecidas para los procedimientos analíticos directos.<sup>1,4</sup> Las definiciones que a continuación se expresan, constituyen la base de las ideas que se presentan: 1) **Blanco directo:** no contiene el analito ni el elemento cuya señal se mide. Es preferible que contenga la matriz de las muestras. 2) **Blanco inverso:** no contiene el analito, pero contiene una concentración bien definida del elemento que se mide. Es preferible que contenga la matriz de

las muestras. 3) **Límite de detección directo** ( $C_{LD}$ ): es esencialmente la definición de la IUPAC<sup>1</sup> con el empleo del blanco directo. Para su cálculo se aplica la expresión establecida<sup>1</sup>. 4) **Límite de diferenciación directo** ( $C_{DD}$ ): es la menor concentración del elemento que se mide, cuya señal puede diferenciarse estadísticamente de la señal del blanco inverso. Para su cálculo se emplea la expresión:

$$C_{DD} = C_{Bi} - \frac{k s_{Bi}}{m_i} \quad (1)$$

donde:

$C_{Bi}$  concentración del elemento medido en el blanco inverso

$s_{Bi}$  desviación típica de su señal

$m_i$  pendiente en las cercanías del blanco inverso.

$k$  factor que depende del nivel de confianza elegido.

5) **Límite de detección inverso** ( $C_{LI}$ ): es la menor concentración del analito medible que se obtiene directamente del límite de diferenciación directo mediante la fórmula estequiométrica que relaciona la concentración del elemento medido con la del analito en la muestra y que tiene en cuenta masa de muestra, alícuotas y diluciones (Ec. 2). 6) **Límite de diferenciación inverso** ( $C_{DI}$ ): es la concentración máxima determinable del analito, que se deriva del límite de detección directo mediante la fórmula mencionada en la definición anterior. 7) **Intervalo analítico directo**: es la misma definición de Butler<sup>4</sup>, que se aplica a las concentraciones del elemento medido. Se propone simbolizarlo como:

$$[C_{ma} - C_{Mi}]_{DTRM}$$

donde las concentraciones mínima y máxima se denotan con los subíndices  $m$  y  $M$ , respectivamente. DTRM es la desviación típica relativa máxima en el intervalo analítico expresada en tanto por ciento.

8) **Intervalo analítico inverso**: es el intervalo de concentraciones del analito, para el cual no se excede un valor establecido de la DTR de sus concentraciones estimadas. Se simboliza como:

$$[C_{mi} - C_{Mi}]_{DTRM}$$

Los objetivos de este trabajo fueron: a) extender y establecer nuevas definiciones del límite de detección y el intervalo analítico que resulten aplicables a los procedimientos analíticos indirectos de proporcionalidad inversa; b) estimar experimentalmente esas magnitudes en un ejemplo concreto de determinación de S en Ag; c) demostrar el valor de la información que suministran. Para lograrlos se utilizaron las recomendaciones mencionadas<sup>7</sup>, por su actualidad y sentido práctico.

## MATERIALES Y METODOS

Para la determinación de S en Ag se partió de 1 g de muestra. Se procedió a la oxidación del S a sulfato, con una disolución oxidante a reflujo con  $HNO_3$  y  $H_2O_2$ . La solución resultante se diluyó hasta 200 mL, se ajustó el pH hasta cambio a rosado con rojo de metilo y se precipitaron los iones sulfato con una solución patrón de  $Ba(NO_3)_2$ . Por el efecto del ion común y las características del medio, se logra la insolubilidad del  $BaSO_4$  formado. Se enrasó en 250 mL, se tomó una alícuota de 25 mL y se llevó a 50 mL. En las soluciones de muestra y de referencia se empleó  $KNO_3$  como regulador espectroquímico de la ionización en concentración 0,2 % (m/v). Se prepararon soluciones de referencia de Ba entre 2 y 80  $mgL^{-1}$ . Se usó una llama de  $N_2O-C_2H_2$  estequiométrica en un espectrómetro de absorción atómica Pye Unicam Philips

SP9-800, una lámpara de cátodo hueco de Ba y 4 s de tiempo de integración. En las soluciones de referencia y los blancos se simuló la Ag mediante una solución nitrada de Ag de alta pureza. Esta última, se obtuvo por electrodeposición en medio amoniacal con densidad de corriente controlada, sobre un electrodo rotatorio de acero inoxidable. Se prepararon cuatro réplicas del blanco directo y cuatro del inverso, las cuales se sometieron a las operaciones previas del procedimiento analítico para que fueran "blancos de campo". Se seleccionaron cuatro de cada uno porque es una cantidad razonable para un SA. A los blancos inversos y a las muestras se les añadió cuidadosamente una solución patrón primario de  $Ba(NO_3)_2$  para obtener una concentración final de 50  $mgL^{-1}$  de Ba. Para la calibración de Ba se usó la regresión cuadrática (Fig. 1). El proceso de medición se realizó en un período de 20 min, intercalando los blancos, las soluciones de referencia y las muestras, para incluir derivas de la señal y de la línea base que pudieran estar presentes.<sup>7</sup> Para obtener el límite de detección directo se utilizaron las soluciones de los blancos directos, tres soluciones de referencia de 2  $mgL^{-1}$  y otras tres de 5  $mL^{-1}$ . Se realizaron 9 mediciones de cada concentración. De esa forma, se incluye la variabilidad debida a la preparación de los blancos directos y se puede comprobar la linealidad de la función analítica a bajas concentraciones de Ba. Para calcular los límites de detección directo e inverso se utilizaron 12 mediciones no consecutivas de los blancos respectivos, lo cual satisface las recomendaciones utilizadas.<sup>7</sup>

Para obtener la curva de precisión de Ba se realizaron 9 mediciones (en total) para cada valor de concentración de la curva de calibración. Con la función de evaluación analítica se obtuvieron las concentraciones estimadas y se calcularon sus DTR. Las concentraciones de S se obtienen mediante la fórmula:

$$C_S(\%) = (C_{Bi} - C_{Ba}) \cdot 0,01167 \quad (2)$$

donde:

$C_{Bi}$  concentración del blanco inverso.

$C_{Ba}$  concentración de Ba estimada mediante la función de evaluación analítica.

Se tiene en cuenta la masa de muestra, el factor gravimétrico S/Ba, las alícuotas y las diluciones utilizadas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Mediante un análisis semicuantitativo espectrográfico de emisión se demostró la inexistencia de impurezas metálicas de importancia en las muestras de plata. Se utilizó electrodo de cráter, dilución 1+9 de la muestra en grafito y LiF como *buffer* espectroquímico.

El procedimiento analítico se ajustó hasta contenidos algo mayores que 0,5 % de S, de acuerdo con las características de la plata recuperada. La exactitud de los resultados se comprobó mediante la técnica de añadido-recobrado de concentraciones de S de 0,1; 0,2 y 0,5 %. Las medias aritméticas de los recobrados resultaron entre 94 y 105 %, a partir de 9 determinaciones independientes en cada caso. Las DTR como repetibilidad resultaron 4,8; 3,9 y 3,7 % para los tres niveles de concentración mencionados.

Para estudiar la normalidad de las poblaciones de las señales correspondientes a los blancos y a las soluciones de referencia, se utilizó la prueba de Shapiro-Wilk.<sup>8</sup> Todas las poblaciones resultaron normales. Se aplicó a los grupos de resultados el criterio de rechazo de resultados anómalos de Grubbs<sup>9</sup>. Las pruebas estadísticas se hicieron para un nivel de significación  $\alpha = 0,05$ .

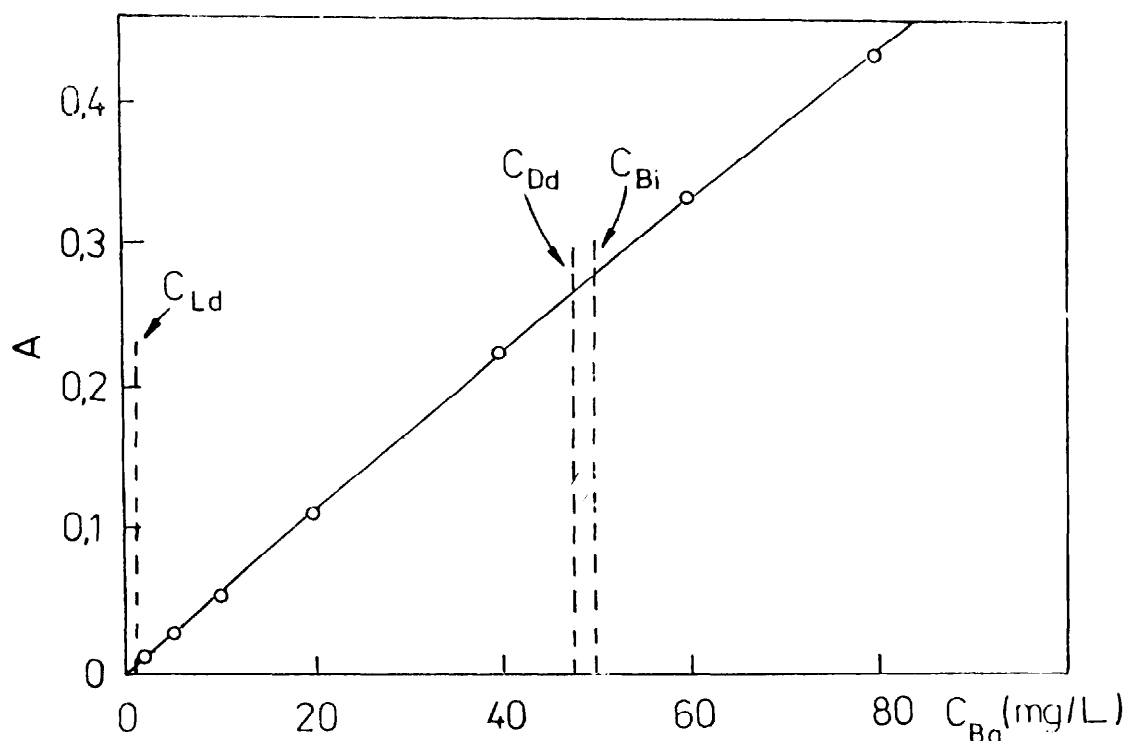


Fig. 1. Curva de calibración de Ba.

En la figura 1 se muestra la curva analítica obtenida a partir de las señales de Ba. La estimación del  $C_{Ld}$  se realizó a partir de 12 mediciones del blanco directo espaciadas a través del proceso de medición. Así, se incluye cualquier deriva que pueda surgir y se obtiene un valor del límite de detección directo que refleje apropiadamente las características del SA.<sup>7</sup>

La desviación típica de la señal del blanco directo resultó  $1,90 \cdot 10^{-3}$  unidades de absorbancia, el cual es un valor razonable. El fabricante del espectrómetro establece una tolerancia para la línea base de  $\pm 0,002$  sin más especificaciones. Aplicando la expresión de la IUPAC<sup>1</sup> se obtuvo el valor  $1,05 \text{ mgL}^{-1}$  para el  $C_{Ld}$ . Se utilizó el valor  $k = 3$ , en correspondencia con las recomendaciones de la IUPAC.<sup>1</sup> Su valor resultó realista si se compara con la media aritmética de la señal de la solución de referencia de  $2 \text{ mgL}^{-1}$ , igual a  $0,0094$  unidades de absorbancia a partir de 10 resultados. La pendiente de la curva analítica en las cercanías del límite de detección directo se determinó a partir de las soluciones de  $2$  y  $5 \text{ mgL}^{-1}$  de Ba. Para eso, se utilizaron 10 mediciones de las soluciones y el modelo de regresión  $A = mC$ .

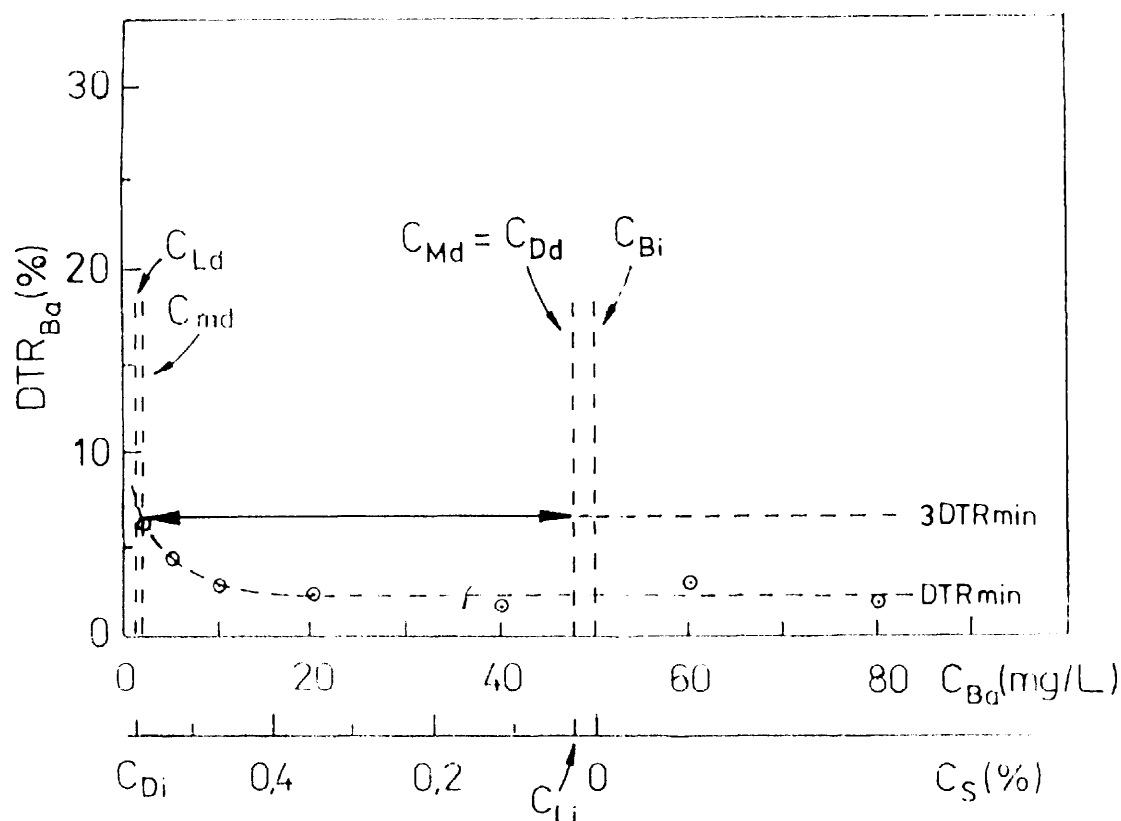
A partir del  $C_{Ld}$  se calcula el  $C_{Di}$  con la Ec. 2, que establece el límite superior por encima del cual no es posible obtener un valor de concentración del analito. Como no tiene sentido estimar concentraciones de Ba menores que las correspondientes al límite de detección directo no es correcto estimar concentraciones de S mayores que el  $C_{Di}$ . Para eso se usa la fórmula que relaciona la concentración de Ba obtenida a partir de la curva de evaluación analítica con la concentración de S en la muestra original (Ec. 2). Se obtuvo  $C_{Di} = 0,57\%$  de S.

En la figura 1 se muestra con trazos discontinuos el límite de detección directo ( $C_{Ld}$ ), la concentración del blanco inverso ( $C_{Bi}$ ) y el límite de diferenciación directo ( $C_{Dd}$ ). Este último es necesario calcularlo para obtener el límite de detección inverso ( $C_{Li}$ ), en el dominio de la concentración de S. Aplicando la Ec. 1, sustituyendo los valores de la sensibilidad a  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , (la pendiente de la recta tangente a esa concen-

tración), la concentración del blanco inverso y el factor  $k = 3$ , se obtuvo el valor  $47,2 \text{ mgL}^{-1}$  de Ba. Este valor resulta realista, si se tiene en cuenta la DTR de las señales de Ba a esa concentración ( $2,1\%$ ). A partir del límite de diferenciación directo y aplicando la fórmula para el cálculo de la concentración de S en la muestra, se obtuvo como límite de detección inverso el valor  $0,032\%$ .

En la figura 2 se muestra la curva de precisión para la medición de Ba, dada como la DTR de sus concentraciones estimadas contra la concentración de Ba. Debajo del eje de las concentraciones de Ba se presenta el eje de las concentraciones de S. Debido a la proporcionalidad inversa entre la señal de Ba y los contenidos de S, el sentido de los ejes es opuesto. La curva muestra el comportamiento típico de la espectrometría de absorción atómica con llama y otros métodos instrumentales.<sup>10</sup> Se observa una disminución de la DTR hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Mediante el ajuste de los puntos, se realizó la estimación de la DTR mínima, la cual resultó igual a  $2,1\%$ . Si se define el intervalo analítico directo de acuerdo con las recomendaciones de Butler,<sup>4</sup> como el intervalo de concentraciones para el cual se obtiene tres veces ese valor ( $6,3\%$ ), sus límites quedan determinados por el valor  $2,3 \text{ mgL}^{-1}$  de Ba y el  $C_{Dd}$  ( $47,2 \text{ mgL}^{-1}$ ) representado en la figura 2 con doble saeta. Si se considera para el  $5\%$ , entonces resulta  $[4,2 - 47,2 \text{ mgL}^{-1}]_{5\%}$  (no representado en la figura 2).

La curva de precisión del S no se obtiene directamente de la curva de precisión del Ba. Debe obtenerse a partir de las DTR de las concentraciones estimadas de S, utilizando la función de evaluación analítica del Ba y aplicando la Ec. 2. Para ser consecuente con las definiciones dadas para los intervalos analíticos directo e inverso y debido a la propagación de los errores aleatorios, los límites del intervalo analítico de Ba (directo) no determinan automáticamente el intervalo analítico indirecto para S mediante la utilización de la Ec. 2. Este último se obtiene a partir del cálculo de la DTR de los resultados del analito.



**Fig. 2.** Curva de precisión de Ba.

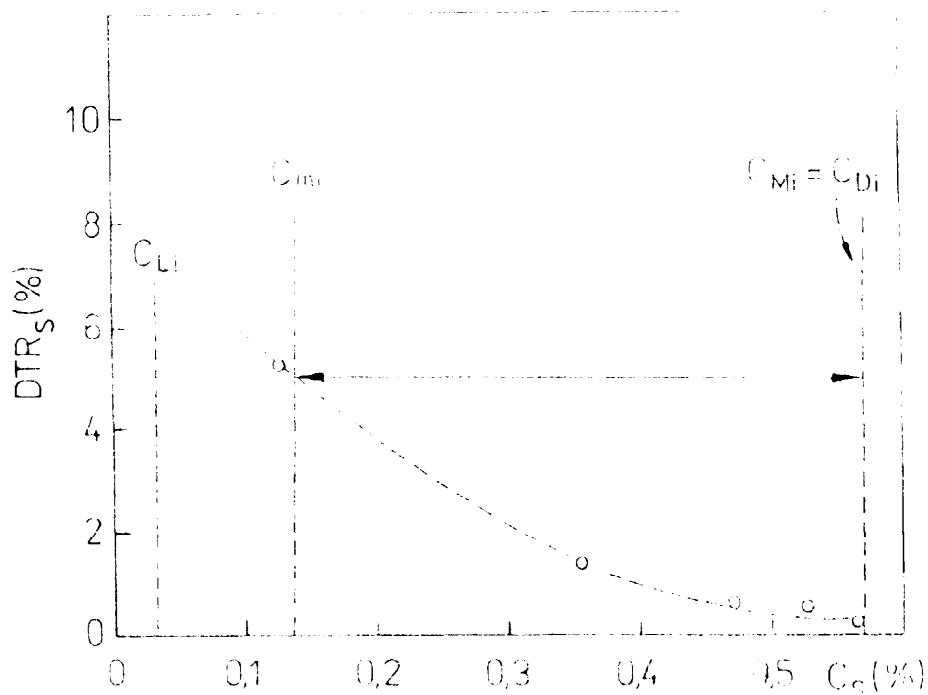
El intervalo analítico directo se muestra mediante el segmento con doble saeta. Los símbolos se explican en el texto.

En la figura 3 se muestra la curva de precisión del S. En ella se representan el  $C_{Li}$ ,  $C_{Di}$ , y los límites del intervalo analítico inverso para DTR no mayores del 5 %. A medida que aumenta la concentración de S, disminuye la DTR de las concentraciones estimadas de ese elemento. Eso se explica de acuerdo con la teoría de propagación de los errores aleatorios para las expresiones multiplicativas<sup>11</sup>.

Así, la precisión relativa del resultado de S viene dado por :

$$\frac{\sigma_{C_S}}{C_S} = \sqrt{\frac{\sigma_{B_3}}{(C_{Bi} - C_{Ba})}} \quad (3)$$

donde se denota con la letra  $\sigma$  las desviaciones típicas de las determinaciones de S y Ba.



**Figura 3.** Curva de precisión de S.

El intervalo analítico inverso se establece para desviaciones típicas relativas  $\leq 5\%$ .

En el intervalo de concentraciones considerado, a medida que aumenta la concentración de S la diferencia absoluta entre la concentración de Ba en el blanco inverso (C<sub>Bi</sub>) y la concentración de ese elemento que queda en solución (C<sub>Ba</sub>) resulta mayor que la variación de la desviación típica de las concentraciones estimadas de Ba ( $\sigma_{Ba}$ ). Eso explica la forma de la curva de precisión de S. Para concentraciones de S menores se observa una tendencia al crecimiento rápido de la DTR. Para el límite de detección inverso se obtuvo una DTR igual al 31 % (no representado en la figura 3). Si el intervalo analítico inverso se define para valores de las concentraciones de S que no excedan el 5 %, sus límites son 0,14 % y el C<sub>Di</sub> (0,57 %), y se representa como [0,14 - 0,57 %]<sub>5%</sub>. En la figura 3 se muestra con un segmento de doble saeta.

### CONCLUSIONES

No es posible aplicar directamente los conceptos establecidos para el límite de detección y el intervalo analítico a los procedimientos analíticos indirectos de proporcionalidad inversa. Con el fin de estimar esas magnitudes fue necesario extender algunas definiciones existentes y definir otras nuevas. Estas son consistentes con las definiciones establecidas para los procedimientos analíticos directos.

La determinación indirecta de S en Ag sirvió como ejemplo para exponer las ideas anteriores, por medio de la estimación de esas magnitudes metrológicas. Las recomendaciones dadas por el Comité de Métodos Analíticos de la Sociedad Real de Química<sup>7</sup> permitieron obtener valores realistas de los límites de detección directo e inverso, en correspondencia

con la precisión de las mediciones y las características del SA empleado.

Los conceptos establecidos para los intervalos analíticos resultaron de utilidad práctica. Se estableció la forma para estimarlos en los procedimientos indirectos de proporcionalidad inversa, se esclarecieron las diferencias existentes entre el directo e inverso y cómo guardan relación a través de la propagación de los errores aleatorios. Las magnitudes estudiadas caracterizan metrológicamente al procedimiento analítico para determinar S en el contexto del SA utilizado.

### BIBLIOGRAFIA

1. IUPAC **Pure and Appl. Chem.**, **45**, 105, 1976.
2. Price W.J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption**, Heyden and Sons, Ltd., New York, 221, 1979.
3. Green J.M. **Anal. Chem.**, **68**, 305A, 1996.
4. Butler L.R.P. **Spectrochim. Acta**, **38B**, 915, 1983.
5. Long G.L. and Winefordner J.D. **Anal. Chem.**, **55**, 712A, 1983.
6. Boumans P.W.J.M. **Anal. Chem.**, **66**, 459A, 1994.
7. Analytical Methods Committee, Royal Society of Chemistry, UK, **Analyst**, **112**, 199, 1987.
8. Kateman G. and Pijpers F.W. **Quality Control in Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, 139, 1981.
9. Taylor J.K. **Quality Assurance of Chemical Measurements**, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 36, 1987.
10. Boumans P.W.J.M. Ed. **Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Part I**, John Wiley & Sons, New York, 181-184, 1987.
11. Miller J.C. and Miller J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**, Ellis Horwood Ltd., New York, 46-47, 1992.