

INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

1. Introducción

Las últimas décadas del siglo XX, así como los inicios del siglo XXI, han sido están siendo testigos de avances espectaculares en el campo de los materiales. Entre ellos, quizás los más significativos, pero no los únicos, han sido el desarrollo tanto de los materiales superconductores “de alta temperatura crítica” como de los nanomateriales (dimensiones de los nanómetros) y/o nanoestructurados. Otros materiales de muchísimo interés recientemente descubiertos son los polímeros conductores (Premio Nobel de Química del año 2000, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa), las cerámicas avanzadas, materiales inteligentes, etc. No es pues de extrañar que todo este grupo de materiales, con propiedades específicas, se denomine a veces como “nuevos materiales”. No cabe duda por otro lado, que estos avances no hubieran sido posibles sin un desarrollo paralelo de nuevas técnicas de preparación de muestras (ultramicrotomía, spin-coating, etc) y caracterización (MADLI-TOF, AFM, Microscopía confocal, aniquilación de positrones, microscopía electrónica de emisión de campo, etc) y estudio de las propiedades de los materiales. Se puede afirmar, por tanto, que la ayuda de las nuevas técnicas de caracterización y análisis ha sido indispensable en el diseño, síntesis y procesado de estos materiales, permitiendo un cuidadoso control de sus propiedades, e incluso en muchos casos, con la posibilidad de prefijar de antemano alguna de sus características (“materiales a la carta”).

Es sabido que la ciencia e ingeniería de materiales depende enormemente del entendimiento de la relación existente entre las propiedades de los materiales, su composición, “microestructura” y procesado.

El estudio de los materiales tiene sentido desde el momento en el que se piensa que van a tener una función útil en nuestra vida. Atendiendo a la función que va a tener un material, es necesario que éste posea una serie de propiedades que le van a ser útiles para poder desempeñar dicha función de manera adecuada y duradera. Antiguamente la selección de materiales se hacía mediante ensayos de prueba y error. Se tomaban objetos directamente de la naturaleza y posteriormente se probaba su utilidad. Hoy en día es necesario conocer con antelación las propiedades de un determinado material con objeto de predecir si podrá ser útil o no para una determinada aplicación.

Si, por ejemplo, se pretende obtener un material cuya peculiaridad o propiedad sea tener color rojo pero, no un rojo cualquiera, sino un color rojo especial, aquél asociado a una reflexión de luz de una determinada longitud de onda, será necesario realizar espectros de absorción en el visible con objeto de comprobar que efectivamente esa y sólo esa es la radiación que el material refleja puesto que las demás longitudes de onda las absorbe.

Por otro lado, si se desea un material muy resistente cuando esté sometido a esfuerzos unidireccionales, será necesario medir a partir de ensayos de tracción la tensión máxima que dicho material es capaz de soportar. Evidentemente, esto es una manera muy general y simple de abordar este problema pero para los estadíos en los que este manual

se encuentra es más que suficiente para entender y comprender la necesidad de la utilización de este tipo de técnicas y métodos de caracterización.

1.1. Desarrollo histórico

El hecho ocurrido más significativo en cuanto al establecimiento de las bases de la moderna ciencia de materiales tuvo lugar a principios del siglo XIX cuando Dalton postuló que la materia estaba constituida por agregados de “partículas últimas” o átomos.

El concepto de proporciones definidas y de masa atómica junto con una consistente nomenclatura para los elementos, introducida por Berzelius, permitió una descripción adecuada de la materia y de las reacciones químicas que es la que se conoce hoy en día. Estos hechos también permitieron el desarrollo de técnicas de análisis basadas más en el comportamiento químico que en la propia determinación de propiedades físicas. Por ejemplo, el método conocido como **análisis gravimétrico** fue ampliamente utilizado en el siglo XIX. Una reacción química entre la disolución del material a ser analizado y un segundo reactivo da lugar a la formación de un compuesto insoluble que contiene el elemento de interés. El precipitado se aislaba, secaba y pesaba, y la cantidad del elemento se determinaba a partir de su fracción estequiométrica.

Una segunda técnica, conocida como **análisis volumétrico** (valoración), se desarrolló aproximadamente al mismo tiempo. Consiste en la medida del volumen de reactivo necesario para reaccionar completamente con una cantidad fija de una muestra en una reacción química predeterminada. Al principio no fue tan utilizada como el análisis gravimétrico, debido a la dificultad de detectar los puntos finales de reacción. No obstante, a medida que la disponibilidad de nuevos indicadores fue mayor el método creció en popularidad. Una tercera técnica, conocida como **colorimetría**, fue conocida también en el siglo XIX. Se llevaban a cabo reacciones concretas para obtener compuestos coloreados que contenían el elemento de interés. Entonces se medía la intensidad de color en relación a la de disoluciones patrón para estimar la cantidad presente del elemento en cuestión. Aunque esta aproximación estaba inicialmente limitada a algunos elementos y el análisis cuantitativo no dejaba de ser algo subjetivo, su uso aumentó a medida que más reactivos colorimétricos se identificaban y se desarrollaron instrumentos para realizar medidas más precisas.

El siglo XIX también vio nacer la **química electroanalítica** y el uso de la luz polarizada para discriminar entre materiales, pero el método instrumental desarrollado en esta época más significativo fue el **espectroscopio**. Este método se basaba en la propiedad de un prisma de dispersar la luz blanca en sus diferentes constituyentes. La idea de utilizar los espectros de absorción para un análisis químico general fue propuesto por Brewster unos años más tarde. Bunsen y Kirchoff en la década 1850-60 desarrollaron el espectroscopio en el que más o menos se basan los equipos actuales. Con él descubrieron los elementos rubidio y cesio.

En 1848 Fresenius fundó el primer laboratorio analítico que, además de impartir docencia, realizaba ensayos para obtener especificaciones de materiales que suministraban tanto a agencias gubernamentales como a la industria así como análisis de agua, comida y especímenes fisiológicos.

A principios del siglo XX probablemente se llevaron a cabo los mayores avances en cuanto al entendimiento del átomo y la radiación de la materia llegándose a los modelos de Sommerfeld y Schrödinger que con el concepto de transiciones electrónicas entre niveles discretos de energía con los correspondientes desprendimientos o absorciones de energía ayudaron enormemente al desarrollo de los diferentes tipos de espectrometrías fotónicas y electrónicas utilizadas hoy en día. Es ya a mediados y finales del siglo XX donde quizá se produce un “boom” en cuanto a la aparición de nuevos métodos y técnicas de análisis y caracterización, así como de preparación de muestras. Cabe destacar, las microscopías electrónicas, las de barrido con sonda, técnicas de difracción (neutrones, electrones, rayos X), técnicas de análisis de superficies (XPS, SIMS, etc.), métodos de preparación de muestras como la ultramicrotomía, etc.

2. Definiciones previas

2.1. ¿Qué es la caracterización de materiales?

Consiste en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo. A veces se suele confundir el término caracterización con el de análisis. Toda caracterización implica realizar un análisis del material, sin embargo no todo análisis implica realizar una caracterización. Por ejemplo, el seguimiento de un proceso de degradación empleando alguna técnica o método instrumental no implica conocer alguna característica intrínseca del material sino que nos permite saber como éste se comporta ante determinadas circunstancias. Precisamente son las características de dicho material las que condicionan dicho comportamiento.

2.2. Términos asociados a la caracterización

2.2.1. Técnica instrumental o de análisis

Es un proceso científico fundamental que ha demostrado ser útil para proporcionar información acerca de la caracterización de sustancias y/o materiales. La espectroscopia infrarroja es un ejemplo de una técnica analítica. En este caso el proceso científico consiste en la capacidad que tienen algunas sustancias de absorber una cierta cantidad de radiación infrarroja a valores de frecuencia muy concretos. Como las frecuencias a las que se producen las absorciones se asocian a vibraciones concretas de enlaces o grupos de enlaces y la cantidad de radiación absorbida es función de la cantidad de dichos enlaces o grupos de enlaces presentes, mediante esta técnica se puede tener información sobre los enlaces y grupos de enlaces presentes en el material (análisis cualitativo) así como de la cantidad de ellos (análisis cuantitativo).

2.2.2. Método instrumental o de análisis

Como las técnicas analíticas (de caracterización) deben tener más de una aplicación, a parte de la propia caracterización, por ejemplo, seguimiento de procesos físico-químicos, es necesario definir un método instrumental. Precisamente éste es una

aplicación específica de una técnica de análisis para resolver un determinado problema. Por tanto, el método es el procedimiento seguido durante la utilización de un equipo para obtener una información concreta. No obstante esto, es necesario distinguir a la hora de seguir un método, entre procedimiento y protocolo:

- a) Procedimiento: Son las instrucciones escritas para aplicar o llevar a cabo un método. Los métodos normalizados o “Standard” desarrollados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) son, en realidad, procedimientos normalizados. Un procedimiento supone que el usuario tiene algún conocimiento previo del método de análisis y por tanto no proporciona gran detalle sino sólo un esbozo general de los pasos que deben seguirse.
- b) Protocolo: Es la descripción específica (detallada) de un método para su empleo en el análisis de un tipo de sustancias y/o materiales (receta). Deben seguirse sin excepción las directrices detalladas si es que los resultados analíticos deben ser aceptados para un propósito particular, por tanto, los resultados deben ser comparables y/o reproducibles.

3. Clasificación de las técnicas de caracterización

Las técnicas analíticas se suelen clasificar en clásicas o instrumentales.

3.1. Técnicas clásicas

En los primeros años de la química, la mayor parte de los análisis se realizaban separando los componentes de interés de una muestra mediante precipitación, extracción o destilación. En los análisis cualitativos, los componentes separados se trataban seguidamente con reactivos originando así productos que podían identificarse por sus colores, sus puntos de ebullición o fusión, sus solubilidades en una serie de disolventes, sus olores, sus actividades ópticas o sus índices de refracción. En los análisis cuantitativos, la cantidad de una sustancia (analito) se determina por las medidas gravimétricas o volumétricas. En las primeras, se determina la masa del analito o la de algún compuesto producido a partir del mismo; mientras que en las segundas, se determina el volumen de un reactivo “patrón” que reaccione completamente con el analito.

3.2. Técnicas de instrumentales de caracterización

En general se basan en la medida de alguna propiedad física de la sustancia o material a analizar tales como conductividad, potencial de electrodo, absorción o emisión de luz, razón masa/carga, emisión fluorescente, etc. Además, algunas técnicas de separación cromatográfica muy eficaces están remplazando a métodos convencionales como la destilación, extracción y precipitación en la separación de mezclas complejas como etapa previa a su determinación cuali o cuantitativa. A estas técnicas más modernas para separar y determinar especies se las incluye dentro de todo el conjunto de técnicas instrumentales de análisis o caracterización.

3.2.1. Tipos de técnicas de caracterización

Dentro de las distintas técnicas de caracterización nos encontramos con aquellas que nos permiten obtener información de la estructura y composición de la materia. En general se basan en el estudio de la interacción existente entre la materia y distintos tipos de radiación, electrones o iones. En la tabla 1.1 se muestra un resumen de algunas de estas interacciones y las técnicas analíticas relacionadas con ellas.

Tabla 1.1.- Técnicas de Caracterización, perturbación y respuesta.

Perturbación	Respuesta	Técnica
Iones	Iones	Espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)
Iones	Iones	Espectrometría de iones retrodispersados (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS)
Iones	Fotones	Emisión de Rayos X inducida por protones (Proton-Induced X-Ray Emisión, PIXE)
Electrones	Electrones	Espectrometría de Electrones Auger (Auger Electrón Spectrometry, AES)
Electrones	Electrones	Microscopía Electrónica Analítica (Analytical Electrón Microscopy, AEM)
Electrones	Electrones	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electrón Microscopy, SEM)
Electrones	Fotones	Microanálisis de Rayos X (Electrón Probe Microanalyzer, EPM)
Electrones	Fotones	Difracción de electrones de baja energía (Low-Energy Electrón Diffraction, LEED)
Fotones	Electrones	Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectrometry, XPS y ESCA)
Fotones	Fotones	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD)
Fotones	Fotones	Fluorescencia de Rayos X (X-Ray Fluorescence, XRF)
Fotones	Fotones	Espectroscopia Infrarroja (Infrared Spectrometry, IR)
Fotones	Fotones	Microscopía óptica (Optical Microscopy, OM)

Por tanto, para tener en cuenta tanto los tipos de técnicas como métodos instrumentales es conveniente describir propiedades físicas que puedan utilizarse como señales analíticas tanto en la realización del análisis cualitativo como cuantitativo. En la tabla 1.2 se recogen la mayoría de las señales analíticas que se suelen utilizar en la caracterización de materiales.

Tabla 1.2.- Señales y técnicas instrumentales de análisis

Señal	Técnicas Instrumentales
Emisión de radiación	Espectroscopía de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones), fluorescencia, fosforescencia (rayos X, UV, visible e IR)
Absorción de radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopía fotoacústica; resonancia magnética nuclear y resonancia de espín electrónico
Dispersión de radiación	Turbidimetría, espectroscopía Raman
Refracción de radiación	Refractometría, interferometría
Difracción de radiación	Rayos X, electrones, neutrones
Potencial eléctrico	Potenciometría
Corriente eléctrica	Polarografía, amperometría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Relación masa a carga	Espectrometría de masas

Como ya se ha mencionado anteriormente, además de las numerosas técnicas indicadas en la segunda columna de la tabla 1.2, existe un grupo de técnicas instrumentales que se utilizan para separar y resolver compuestos o sustancias estrechamente relacionadas. Estas técnicas son las cromatográficas. Para completar el análisis tras las separaciones cromatográficas se suele utilizar alguna de las señales de la tabla 1.2. Por ejemplo, con esta finalidad se han utilizado la conductividad térmica, la absorción infrarroja y ultravioleta, el índice de refracción y la conductancia eléctrica.

3.3. Instrumentos (equipos) para la caracterización

En un sentido muy amplio un instrumento para la caracterización o análisis convierte una señal analítica (respuesta del material a una perturbación) que no suele ser detectable ni comprensible por el ser humano en un formato que sí lo es. Así, un instrumento analítico puede considerarse como un dispositivo de comunicación entre el sistema en estudio y el científico o ingeniero.

Un instrumento de caracterización suele estar constituido como máximo por cuatro componentes fundamentales como se muestra en la Figura 1.1. Estos componentes son: a) un generador de señales; b) un transductor de entrada (denominado detector); c) un procesador de señal y d) un transductor de salida o dispositivo de lectura. A continuación se ofrece una descripción general de estos componentes.

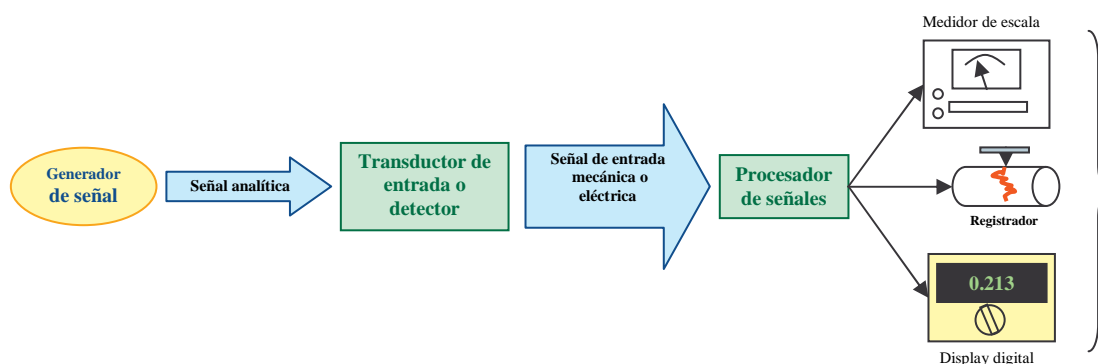


Figura 1.1. Componentes de un instrumento típico de caracterización.

3.3.1. Generadores de señales

Un generador de señales produce una señal que denota la presencia y, con frecuencia también, la cantidad de la especie a analizar. En muchos casos, el generador es simplemente un compuesto o un ion generado a partir de la propia especie a analizar, es decir, la creación de un ambiente sobre la muestra que permite al material en cuestión producir una señal.

Para un análisis por emisión atómica, el generador de señales son los átomos excitados o los iones que se generan al aportar gran energía al material a analizar, pues son los responsables de emitir fotones de radiación. En una determinación de pH, la señal es la actividad (concentración) del ion hidrógeno de la disolución a analizar. Sin embargo, en muchos otros instrumentos se aplica una señal externa a la muestra, con la modificación posterior de la misma debido a su interacción con el material a analizar. Así pues, el generador de señales de un instrumento de análisis por absorción infrarroja incluye, además de la muestra, una fuente de radiación infrarroja, un monocromador (o interferómetro en el caso de un equipo que se base en la transformada de Fourier), un divisor de haz, un atenuador de la radiación y un recipiente de muestra. La segunda columna de la Tabla 1.3 muestra unos pocos ejemplos típicos de generadores de señales.

Tabla 1.3.- Algunos ejemplos de componentes de instrumentos

Instrumento	Generador de señal	Señal analítica	Transductor de entrada	Señal transducida	Procesador de señal	Lectura
Fotómetro	Lámpara de wolframio, filtro de vidrio, muestra	Haz de luz atenuado	Fotocélula	Corriente eléctrica	Ninguno	Medidor de corriente
Espectrómetro de emisión atómica	Llama, monocromador, cortador, muestra	Radiación UV-VIS	Tubo fotomultiplicador	Potencial eléctrico	Amplificador, desmodulador	Registrador sobre papel. Computador
Difractómetro de rayos X	Tubo de rayos X, muestra	Radiación difractada	Película fotográfica, contador de fotones de rayos X	Imagen latente. Potencial eléctrico	Revelador química. Amplificador, desmodulador	Imágenes ennegrecidas en una película. Computador

3.3.2. Detectores (transductores de entrada)

Un transductor es un dispositivo que convierte un tipo de energía (o señal) en otro. Como ejemplos, puede mencionarse el termopar que convierte una señal de calor radiante en un voltaje eléctrico; la fotocélula, que convierte la luz en una corriente eléctrica; o el brazo de una balanza, que convierte una diferencia de masa en un desplazamiento del brazo de la balanza respecto a la horizontal. Los transductores que actúan sobre una señal procedente de la respuesta de un material frente a una perturbación se denominan detectores. La mayor parte de los detectores convierten las señales analíticas en un voltaje o corriente eléctrica que se amplifica o modifica fácilmente para accionar un dispositivo de lectura.

3.3.3. Procesadores de señal

El procesador de señales modifica la señal transducida procedente del detector de tal forma que se adecue al funcionamiento del dispositivo de lectura. Quizás la modificación más común sea la amplificación que es un proceso en el que la señal se multiplica por una constante mayor que la unidad. Además, a menudo las señales se filtran para reducir el ruido, se multiplican por una constante menor que uno (se atenúan), se integran, se derivan o se aumentan exponencialmente. Otras operaciones realizan la conversión en una corriente alterna, la rectificación para dar una señal de corriente continua, la comparación de la señal transducida con una de referencia y la transformación de la corriente en un voltaje o viceversa.

3.3.4. Dispositivos de lectura

Un dispositivo de lectura es un transductor que convierte una señal procesada en una señal que puede ser entendida por un observador. Por lo general, la señal transducida toma la forma de la posición de una aguja en un medidor de escala, de una salida de un tubo de rayos catódicos, de un trazo en un registrador de papel, de una serie de números en una pantalla digital, o del ennegrecimiento de una placa fotográfica. Los instrumentos de caracterización modernos generalmente emplean uno o varios dispositivos electrónicos sofisticados, tales como amplificadores operacionales, circuitos integrados, convertidores analógico-digitales y digital-analógicos, contadores, microprocesadores y ordenadores.

3.4. Evaluación de un método de análisis

Con objeto de que el científico o ingeniero esté preparado para la elección adecuada de una técnica y un método de caracterización es necesario que asegure el conocimiento de los siguientes aspectos:

- a) ¿En qué consiste la técnica y el método a emplear?

Es preciso conocer los fundamentos químico-físicos involucrados en la técnica, así como las funciones de los componentes instrumentales para poder entender los distintos métodos de trabajo que se pueden emplear.

- b) Ventajas y limitaciones del método

Es necesario conocer las capacidades y limitaciones del método así como la presentación e interpretación de los datos. En este apartado se considera el tipo de muestras que se pueden manejar (estado de agregación, dimensiones, etc), la exactitud y la precisión en la medida así como los límites de detección (la sensibilidad).

c) Instrumentación ilustrativa

Es necesario conocer varios sistemas representativos de los instrumentos actuales y también aspectos básicos del método tales como: el costo relativo, el entrenamiento requerido para operar con el instrumento e interpretar los resultados, así como el tiempo requerido para realizar los análisis o determinaciones.

d) Aplicaciones

Conocer ejemplos específicos de aplicación tanto de la técnica en general como del método en particular que ilustren la utilidad de los mismos.

3.5. La selección de una técnica y un método de caracterización

Una vez adquirida la capacidad para evaluar tanto una técnica de caracterización como un método de análisis ahora se presenta la necesidad de seleccionar, de todas las técnicas y métodos posibles, las/os más adecuadas/os para los propósitos del científico o ingeniero. Esto se puede conseguir siguiendo una serie de pasos sencillos.

3.5.1. Definición del problema

Para poder seleccionar de modo inteligente una técnica y/o método de análisis, es esencial definir con claridad la naturaleza del problema analítico. Dicha definición requiere la contestación de las siguientes cuestiones:

- a) ¿Qué exactitud y precisión se necesitan?
- b) ¿De cuánta muestra se dispone?
- c) ¿Cuál es intervalo de detección que se precisa?
- d) ¿Qué componentes de la muestra interferirán?
- e) ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra?
- f) ¿Cuántas muestras deben analizarse?

La respuesta a la pregunta a) es de vital importancia ya que determina cuánto tiempo y esmero se precisará para el análisis. Las respuestas a las preguntas b) y c) determinan cuán sensible y a qué intervalo de concentraciones debe adaptarse. La respuesta a la pregunta d) determina la selectividad que requiere el método. La respuesta a la e) es importante porque algunos de los métodos de análisis se aplican a materiales compuestos, mezclas heterogéneas y disoluciones. Desde un punto de vista económico, una consideración importante es el número de muestras que se tienen que analizar (pregunta f).

3.5.2. Características de funcionamiento de los instrumentos. Parámetros de calidad

En la Tabla 1.4 se enumeran los criterios cuantitativos de funcionamiento de los instrumentos, criterios que pueden utilizarse para decidir si un determinado método

instrumental es o no adecuado para resolver un problema de caracterización. Estas características se expresan en términos numéricos denominados *parámetros de calidad*. Para un problema de caracterización concreto, los parámetros de calidad permiten al científico o ingeniero reducir la elección de los instrumentos a tan sólo unos pocos. La selección entre éstos puede entonces basarse en los criterios cualitativos de funcionamiento: i) velocidad; ii) facilidad y comodidad; iii) habilidad del operador; iv) coste y disponibilidad del equipo y v) coste por muestra.

Tabla 1.4.- Criterios cuantitativos (parámetros de calidad) para seleccionar técnicas y métodos de análisis.

Criterio cuantitativo	Parámetro de calidad
1. Precisión	Desviación estándar absoluta, desviación estándar relativa, coeficiente de variación, varianza
2. Exactitud	Error absoluto sistemático, error relativo sistemático
3. Sensibilidad	Sensibilidad de calibración, sensibilidad analítica
4. Límite de detección	Blanco más tres veces la desviación estándar del blanco
5. Intervalo de concentración	Concentración entre el límite de cuantificación (LOQ) y el límite de linealidad (LOL)
6. Selectividad	Coeficiente de selectividad

a) Precisión

La precisión de los datos analíticos se define como el grado de concordancia mutua entre los resultados que se han obtenido de una misma forma, por tanto, es indicativa del grado de cuidado con que se ha realizado el análisis. La precisión mide el error aleatorio, o indeterminado, de un análisis. Los parámetros de calidad de la precisión son los que aparecen en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5.- Parámetros de calidad para la precisión en los métodos del análisis

Términos	Definición*
Desviación estándar absoluta, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Desviación estándar relativa (RSD)	$\mathbf{RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$
Desviación estándar de la media, s_m	$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$
Coeficiente de variación, CV	$\mathbf{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

Varianza	s^2
<p>* x_i = valor numérico de la iésima medida</p> <p>\bar{x} = media de N medidas = $\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$</p>	

b) Exactitud

Mide el error sistemático o determinado de un método de análisis. La exactitud se define por la ecuación:

$$\text{Exactitud} = \mu - x_i \quad (1)$$

Donde μ es la media de una población de medidas para la propiedad concreta del material a determinar de una muestra cuyo valor verdadero en la propiedad es x_i . Con frecuencia se utilizan sustancias o materiales de referencia certificadas (patrones) para ayudar a estimar los niveles de error experimental que se pueden asociar a determinada técnica.

En general, al desarrollar un método de análisis, todos los esfuerzos se dirigen hacia la identificación de la fuente de error y a su eliminación o corrección mediante el uso de blancos y la calibración del instrumento.

Error absoluto

Por motivos obvios, y por su propia naturaleza, no es posible determinar exactamente un error. En el mejor de los casos, puede llegarse a una estimación de ese error. Cuando el resultado de una medida se expresa por:

$$\text{Valor medido} = x \pm \delta x \text{ (unidad)}$$

Lo que se quiere decir es que la magnitud medida se encuentra en el intervalo $(x - \delta x, x + \delta x)$ con una determinada probabilidad. Con una medida logramos acotar el intervalo de valores en los que se encuentra la magnitud que pretendemos medir, pero siempre con una determinada probabilidad. Es evidente que el error expresado por δx es una magnitud de la misma clase que la medida y se expresa por tanto con la misma unidad. También es claro que en las medidas de calidad normal el error δx debe ser mucho menor que el valor nominal, x . Por definición δx es siempre positivo.

Error relativo

Tiene también interés el error relativo, que se define como el cociente del error absoluto dividido por el valor absoluto de x .

$$\text{Error relativo} = \frac{\delta x}{|x|}$$

En medidas de una cierta calidad el error relativo debe ser mucho menor que la unidad. Frecuentemente se expresa multiplicado por 100, con lo que aparece en tanto por ciento del valor medido:

$$\text{Error relativo(\%)} = \frac{\delta x}{|x|} \cdot 100$$

c) Sensibilidad

En general la sensibilidad de un instrumento o un método se entiende como la capacidad de discriminar entre pequeñas diferencias en la propiedad que se mide de un material. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibración y la reproducibilidad o precisión del sistema de medida. Para dos métodos que tengan igual precisión, el que tenga mayor pendiente de la curva de calibración será el más sensible. Por otro lado, si dos métodos tienen curvas de calibración con igual pendiente, el más sensible será aquél que presente mejor precisión.

La definición cuantitativa más sencilla de sensibilidad, que es la que acepta la IUPAC (International Union of Pure Applied Chemists), es la de sensibilidad de calibración, que se define como la pendiente de la curva de calibración a la concentración de interés. La mayoría de las curvas de calibración son lineales y pueden describirse por la ecuación:

$$S = m \cdot c + S_{bl} \quad (2)$$

En la que S es la señal medida, c es la concentración de la especie a analizar, S_{bl} es la señal instrumental para un blanco y m es la pendiente de la recta.

d) Límite de detección

Para una determinada magnitud medida, el límite de detección es el menor valor de ella que puede detectarse para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Esto es, a menos que la señal analítica sea mayor que la del blanco en un múltiplo k de las variaciones del blanco debidas a errores aleatorios, no será posible detectar con certeza la señal analítica. Por tanto, la mínima señal analítica distinguible, S_m , se toma como la suma de la señal media del blanco, \overline{S}_{bl} , más un múltiplo k de la desviación estándar del mismo, s_{bl}

$$S_m = \overline{S}_{bl} + k \cdot s_{bl} \quad (3)$$

Se define el límite de detección como:

$$c_m = \frac{S_m - \overline{S}_{bl}}{m} \quad (4)$$

donde m es la pendiente de la recta de calibración

e) Intervalo de medida aplicable

Este intervalo va desde el valor menor detectable de la propiedad a medir (límite de cunatificación, LOQ) hasta el valor para el que la curva de calibrado se desvía de la linealidad (Límite de linealidad). Como límite inferior de las medidas se toma, en general, aquél que es igual a diez veces la desviación estándar del blanco cuando la propiedad a medir es cero ($10 \times s_{bl}$).

Para que un método de análisis sea aplicable, debería de tener un intervalo de al menos dos órdenes de magnitud.

f) Selectividad o especificidad

La selectividad de un método de análisis denota el grado de ausencia de interferencias debidas a otras especies contenidas en la matriz de la muestra. Desafortunadamente, ningún método de análisis está totalmente inafectado por otras especies y, con frecuencia, se deben realizar diversas etapas para minimizar los efectos de estas interferencias.

g) Relación señal/Ruido

Conforme las fuentes de señales se tornan débiles, el problema de distinguirlas respecto del ruido se hace cada vez más difícil, lo que ocasiona una disminución en la exactitud y en la precisión de las mediciones. La capacidad de un sistema instrumental para discriminar entre señales y ruido se expresa normalmente como la relación S/N en donde:

$$S/N = \frac{\text{Amplitud media de la señal}}{\text{Amplitud media del ruido}} \quad (9)$$

Normalmente se mejoran las relaciones S/N aumentándolas a partir de la utilización de dispositivos electrónicos (filtros, amplificadores, etc.) o algoritmos (promediado de conjunto, promediado por grupos, transformadas de Fourier, etc.), diseñados para reducir la contribución del ruido o para extraer la señal.

4. Evaluación de resultados

4.1. Datos

Los datos se pueden tratar de dos maneras: cualitativa y cuantitativamente. Por tanto, el análisis de dichos datos dará lugar a un resultado final cualitativo o cuantitativo. A veces se habla de resultados semicuantitativos cuando existen ciertos problemas de calibración que hacen que los resultados obtenidos por un equipo u otro pueden dar ligeras variaciones o cuando hay problemas de sensibilidad.

Los datos cualitativos dan lugar a resultados finales que permiten responder de manera aproximada, orientativa, permitiendo la realización de comparaciones del tipo respuesta sí o no, positivo o negativa, blanco, negro, amarillo.

Los datos cuantitativos dan lugar a un resultado que se puede expresar en forma de número que responde de manera directa a la pregunta ¿Cuánto?

No obstante es necesario tener en cuenta que con los datos cuantitativos es imposible tener una exactitud absoluta, siempre habrá un margen de error que se debe tener en cuenta.

La reproducibilidad y la exactitud son, en general, los criterios más importantes de una prueba, para el usuario final. Siempre habrá un error experimental asociado con cualquier análisis o prueba de caracterización; sin embargo, la incertidumbre del resultado se debe cuantificar con claridad si se van a llegar a juicios fiables partiendo de los datos.

4.2. Errores

“Los datos de fiabilidad desconocida son, en el mejor de los casos, inútiles y en el peor, pueden conducir a una respuesta incorrecta”.

El significado de la palabra “error” no es muy preciso, puesto que con frecuencia autores diferentes lo emplean con sentidos diferentes. En un sentido amplio puede considerarse el error como una estimación o cuantificación de la incertidumbre de una medida. Cuanto más incierta sea una medida, tanto mayor será el error que lleva asociado.

Suelen distinguirse dos tipos de errores: errores sistemáticos y accidentales.

a) Errores sistemáticos

Como su nombre indica, no son debidos al azar o a causas no controlables. Pueden surgir de emplear un método inadecuado, un instrumento defectuoso o bien por usarlo en condiciones para las que no estaba previsto su uso. Por ejemplo, emplear una regla metálica a una temperatura muy alta, puede introducir un error sistemático si la dilatación del material hace que su longitud sea mayor que la nominal. En este caso, todas las medidas pecarán (sistemáticamente) por defecto. El error podría evitarse eligiendo un material de coeficiente de dilatación bajo o controlando la temperatura a la que se mide.

Medir temperaturas con un termómetro graduado en grados Fahrenheit, suponiendo por equivocación que está graduado en grados Celsius, introduce también un error sistemático en la medida. El error se evita en este caso recabando información sobre la escala del termómetro.

Los errores sistemáticos no son objeto de la teoría de errores. Realmente son equivocaciones que pueden y deben evitarse, empleando métodos e instrumentos de medida correctos y adecuados a los fines que se deseen obtener.

ii) Errores accidentales

La palabra precisión usualmente tiene un significado de exactitud. En el mundo de las medidas, sin embargo, precisión tiene el significado de inexactitud. Esto significa que cuando una propiedad química o física se describe por una cantidad numérica y su correspondiente unidad, la cantidad numérica depende de un número de factores

distintos, incluyendo el tipo particular de aparato utilizado para realizar la medición, el tipo y el número de mediciones realizadas, y el método empleado por el experimentador para obtener el valor numérico. A menos que dicho número esté acompañado por otro que describa la precisión de la medición, el número dado es tan bueno como inútil. Un número puede ser extremadamente exacto (esto es ser exactamente correcto) pero puede no ser preciso debido a que la persona que proporciona el número no ha dicho por lo menos algo sobre el método de medición empleado.

La precisión o incertidumbre de un número nos permite definir el número de cifras significativas asociadas con la cantidad. Los datos deben recabarse con la cantidad correcta de cifras significativas. Las cifras significativas incluyen todos los dígitos que se conocen con certidumbre, más un dígito adicional estimado. Por ejemplo, si una medición se da como $642.54389 \pm 1\%$, significa que la incertidumbre es alrededor de 6.4, entonces está justificado tener en cuenta solamente aquellas cifras en el número que son realmente significativas. En este caso el número debería expresarse como $642 \pm 1\%$ ó 642 ± 6 .

Cuando se realiza una serie de operaciones matemáticas utilizando números que tienen una precisión establecida, el procedimiento más simple es realizar las operaciones, una a la vez, sin tener en cuenta el problema de las cifras significativas hasta la conclusión de la operación. Luego, el número resultante debe reducirse a un número que tenga el mismo número de cifras significativas (es decir, la misma precisión) que el menos preciso de los números.

Los procesos que tienen por objeto vigilar la calidad y fiabilidad de los datos se llaman Técnicas de aseguramiento de (la) calidad.

iii) Mediciones

A continuación se describirán los métodos utilizados para obtener la cantidad numérica asociada con una propiedad química o física.

Supongamos que se han realizado cincuenta mediciones de una propiedad particular, no siendo todas iguales, por supuesto. Lo que se suele hacer es tomar los cincuenta valores obtenidos en las cincuenta mediciones, determinar su valor promedio, y luego determinar la precisión de este valor promedio. Sumando todos los valores y luego dividiendo la suma entre el número total de mediciones, encontramos el valor medio (o promedio). Tomando la diferencia entre este valor medio y cada medición, obtenemos la desviación de cada medida del valor medio. La suma de estos valores absolutos de las desviaciones dividida entre el número de mediciones se denomina la desviación media, la cual da una indicación de la precisión de la medición.

Otra manera de expresar la precisión de una medición es mediante el uso de la desviación rcm (raíz cuadrática media), definida como la raíz cuadrada de la cantidad obtenida sumando los cuadrados de las desviaciones divididas entre el número de mediciones. El cálculo adicional realizado al obtener la desviación rcm bien vale el esfuerzo, ya que tiene un significado relativamente simple. Suponiendo que las variaciones que aparecen en el conjunto de mediciones no se debe a ninguna causa, sino que son justamente fluctuaciones normales, la desviación rcm nos dice que una fracción de todas las mediciones caen dentro de esta desviación del valor medio. O, en otras

palabras, tenemos una confianza que , la próxima vez que tomemos las mediciones de la propiedad en cuestión con el mismo aparato hay una probabilidad de $(1-f) \cdot 100\%$ de que midamos la propiedad con un valor no mayor del valor medio más la rcm y no menor del valor medio menos la rcm.

Dispersión de los datos.- Es la diferencia aritmética entre los datos mínimo y máximo.

La mediana.- Si el conjunto de datos posee una cantidad impar de valores, la mediana es el valor del dato que está a la mitad del conjunto después de ordenarlos por valores aritméticos. Sin embargo, si el conjunto de datos es par, la mediana es la media de los dos valores que están a la mitad del conjunto después de haberlos ordenado por valores aritméticos.

4.2.1. Cuantificación de los errores experimentales

La precisión de un conjunto de datos se puede evaluar mediante:

i) La desviación estándar

A partir de aquí se supone que los valores de los datos obtenidos a partir de una medición se ajustan a una distribución normal, de Gauss o gaussiana.

Las desviaciones estándar tienen las mismas unidades que las mediciones originales.

- Desviación estándar muestral, s .

Describe la dispersión de los datos respecto al valor de la media. Para un conjunto de 10 valores o menos se utiliza la ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

- Desviación estándar poblacional, σ

Cuando un conjunto de datos tiene una cantidad mayor de valores, en general más de 10 la desviación estándar se expresa según:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

ii) La desviación estándar relativa, RSD

Se calcula dividiendo la desviación estándar, s ó σ , entre el promedio, \bar{x} , de los datos:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

si la RSD se va a expresar en porcentaje, se multiplica por 100 y se le denomina coeficiente de variación, CV.

$$CV = \frac{s}{x} \times 100$$

iii) La varianza

La exactitud de los datos puede describirse en función del error de los valores, absoluto y relativo de los que ya hemos hablado.

4.2.1.1. Límites de confianza

No hay métodos que garanticen el rechazo o conservación adecuado de valores de datos. Sin embargo, existen varias pruebas estadísticas para rechazar valores dudosos de datos, que permiten calcular límites de confianza para rechazar valores.

a) La prueba Q

Si se sospecha que existe un punto dudoso, la prueba Q permite calcular un cociente, Q_{exp} , y compararlo con datos en una una tabla como la Tabla 1.6, para decidir si se debe rechazar o conservar el valor.

$$Q_{exp} = \frac{d}{w} = \frac{x_q - x_n}{x_h - x_l}$$

donde x_q representa el valor dudoso, x_n es el valor vecino más cercano, x_h es el dato con valor máximo y x_l es el dato con el valor mínimo. Después, puede compararse Q_{exp} con una tabla de valores estándar para la prueba Q, como la Tabla 1.6.

Tabla 1.6.- Valores de rechazo para la prueba Q.

Nº de medidas	Rechazo con 90% de confianza	Rechazo con 95% de confianza	Rechazo con 99% de confianza
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

Después de calcular Q_{exp} se compara con los valores que aparecen en la Tabla 1.6 para un valor concreto de medidas en función de la confianza que se esté buscando. Para rechazar un valor Q_{exp} deberá siempre ser mayor que el correspondiente valor tabulado.

b) La prueba T

Otra prueba para evaluar si se debe rechazar un punto dudoso es la prueba T_n de la ASTM, a la que normalmente se conoce como prueba T. En este caso se calcula un parámetro a partir de la ecuación:

$$T_n = \frac{(x_q - \bar{x}_n)}{s}$$

donde x_q es el valor dudoso y \bar{x}_n es el valor del dato vecino más cercano. En este caso el valor de T_n también se compara con valores de una tabla estándar de prueba T, como la Tabla 1.7, para la cantidad adecuada de medidas.

Tabla 1.7.- Valores de rechazo para la prueba T.

Nº de medidas	Rechazo con 95% de confianza	Rechazo con 97.7% de confianza	Rechazo con 99% de confianza
3	1.15	1.16	1.17
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.52
10	2.18	2.29	2.41

c) Límites de confianza

Los límites de confianza definen un intervalo de valores a cada lado de la media calculada, que describe la probabilidad de encontrar allí la media verdadera. Se hacen varias hipótesis la más importante de la cuales es que los datos se ajustan a una distribución gaussiana y que las desviaciones estándar de población y de muestra tienen el mismo valor.

Los límites de confianza para un conjunto de datos se definen con la ecuación:

$$CL = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

donde t es la “distribución t” que se ve en la Tabla 1.8.

Tabla 1.8.- Valores asociados a la distribución t.

Nº de medidas	Probabilidad	
	90%	95%
2	6.314	12.706
3	2.920	4.303
4	2.235	3.182
5	2.132	2.776

6	2.015	2.571
7	1.943	2.447
8	1.895	2.365
9	1.860	2.306
10	1.833	2.262

4.3. Sistemas de control y aseguramiento de calidad

Con frecuencia hay mucha confusión entre control de calidad y aseguramiento de calidad, y así en la práctica se usan a menudo indistintamente, y por consiguiente de manera incorrecta.

Control de calidad implica sólo la regulación de la calidad y el mecanismo con el que se alcanza. Puede ser por ejemplo rechazar ciertos ensayos como se vio anteriormente mediante la ayuda de las pruebas Q o T.

Sin embargo, el aseguramiento de la calidad consiste en un conjunto de procedimientos vigentes para asegurar que se lleven a cabo las actividades del control de calidad. Un sistema de aseguramiento de calidad debe permitir la asignación de cierto grado de confianza a los resultados que se obtengan en un procedimiento de caracterización y/o análisis. Todo un laboratorio de análisis y/o caracterización puede ser el objetivo de un sistema de aseguramiento de la calidad. Normalmente, un sistema de aseguramiento de la calidad implica la acreditación por parte de un organismo, externo e independiente.

Dos pasos clave en un sistema de aseguramiento de la calidad deben ser: a) la prueba de competencia del laboratorio y b) el uso de materiales de referencia certificados.

Los materiales de referencia certificados, o sustancias patrón, son muestras preparadas especialmente por un tercero, las cuales contienen o tienen una propiedad con un valor predeterminado, con un alto grado de exactitud y precisión. Estas muestras se suministran con un certificado en el que se detalla el tipo de muestra y se pueden utilizar como referencia.

Los materiales de referencia certificados se utilizan para asegurar la exactitud de los resultados, de tal modo que puedan coincidir los resultados de distintos laboratorios. El uso de materiales certificados de referencia también sirve para identificar, y con ello eliminar, errores sistemáticos que no se identifiquen con otros métodos.

8.- Bibliografía

- 1. D.A. Skoog, J.J. Leary, “Análisis Instrumental”, McGraw-Hill, Madrid (1996).**
- 2. Séamus P.J. Higson. “Química analítica”. McGraw-Hill, Madrid (2004).**
- 3. H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., “Métodos Instrumentales de análisis”, Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V., México (1991).**

4. **Concise Encyclopedia of Materials Characterization. Editors: R.W. Cahn FRS & E. Lifshin. Pergamon Pres (1993).**
5. **Teoría de errores: http://vppx134.vp.ehu.es/fisica/agustin/errores/error_p.html**