

**Aplicación de la Quimiometría para el aprovechamiento analítico de reactivos generales. Revisión de la incertidumbre instrumental y del Límite de Detección multivariable.**

**Juan Zuriarrain Ocio**

**TESIS DE LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

**QUIMICA APLICADA**

**Fecha de Lectura: 16/07/2010**

**CONCLUSIONES GENERALES**



Juan Zuriarrain Ocio, 2010

<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>

<http://addi.ehu.es/handle/10810/5574>

## CONCLUSIONES GENERALES

---



*"Cuando quieres alguna cosa, todo el Universo conspira para que la consigas". (El Alquimista. Paulo Coelho).*



En esta sección se dan las conclusiones generales obtenidas del desarrollo de esta Tesis. Al final de los capítulos ya se han mencionado algunas de ellas más específicamente.

Mediante herramientas quimiométricas se ha podido emplear una reacción conocida desde hace tiempo, pero apenas utilizada con fines analíticos, para la determinación tanto individual, como de mezclas de pesticidas. Dado el alto poder oxidante el Reactivo de Fenton podría utilizarse para la determinación de otras muchas especies oxidables en presencia o no de interferentes en el medio de reacción, así como en matrices complejas.

Aunque “a priori” el reactivo es muy poco selectivo, la combinación de los métodos cinéticos junto con los métodos de calibración multivariable, y la inclusión de los interferentes en las propias muestras de calibración, pueden proporcionar amplios rangos dinámicos al modelo, así como una buena precisión. Los modelos son suficientemente robustos como para ser utilizados durante un largo periodo de tiempo, y pueden ser reajustados para otro tipo de muestras sin más que incluir nuevas muestras en el set de calibración, incluyendo matrices similares. De este modo se ha dado un ejemplo de aplicación a muestras de aguas de consumo, con un límite de detección comparable a otros métodos de análisis que requieren de instrumentación más compleja. En general el trabajo aquí presentado podría considerarse como una validación del reactivo de Fenton para determinaciones analíticas.

El método aquí propuesto hace innecesarias separaciones previas, aunque para ser aplicado a muestras de interés medioambiental, o para ser competitivo con otras metodologías más establecidas, requiere de una etapa previa de preconcentración, tal y como se admite para el resto.

Una de las principales conclusiones que se pueden obtener es que aplicando la metodología de la calibración multivariable, es posible utilizar métodos cinéticos sin la necesidad de conocer los mecanismos de la reacción ni los parámetros que rigen su velocidad, como constantes, absorptividades, etc.

Se ha utilizado un sistema MSFIA para el cálculo de parámetros cinéticos. Se ha comprobado que esta técnica es muy versátil a la vez sencilla, y que permite seguir cinéticas de reacción rápidas que no pueden ser seguidas por el método manual. Se ha

recalculado la constante de velocidad de la reacción de generación de bromo en medio ácido. Los resultados son comparables a los obtenidos mediante otras técnicas por lo que, en cierta medida, ha servido para validar esta metodología.

Con pequeñas modificaciones, esta misma metodología se ha aplicado a la generación de reactivos “*in situ*”. Esta aplicación le confiere a la técnica numerosas posibilidades, como el manejo de reactivos peligrosos altamente reactivos o de vida muy corta.

Como complemento a las técnicas de flujo, se ha propuesto un ejemplo de utilización de la técnica SIA para la generación de bromo “*in situ*” y su aplicación para determinaciones analíticas.

La incertidumbre espectrofotométrica asociada al posicionamiento de la cubeta ha disminuido en los últimos 30 años de forma considerable, y esto es debido principalmente a mejoras en los diseños de los portacubetas. En esta memoria se ha comprobado que cuando un portacubetas moderno se encuentra en perfecto estado de uso, no se aumenta la incertidumbre de forma significativa, debido al posicionamiento de la cubeta, pero esta condición puede ir variando dependiendo del modelo. Se debe prestar una gran atención para que no se produzcan faltas de ajuste ya que la incertidumbre debida al posicionamiento de la cubeta tiene su mayor importancia en la zona de absorbancias más bajas con una gran repercusión en el Límite de Detección.

Se ha propuesto una metodología sencilla para dar un valor experimental de la incertidumbre asociada a diferentes tipos de espectrofotómetros, y sus distintas componentes del ruido. Mediante estos valores se puede comprobar la calidad del aparato y su estado de funcionamiento, así como realizar comparativas entre distintos modelos.

Cuando un detector se utiliza en técnicas de flujo, se ha de tener en cuenta que el propio sistema genera una parte importante de la incertidumbre global, y conociendo la incertidumbre propia del detector, se puede conocer la aportada por el sistema de flujo utilizado.

Se ha estudiado la incertidumbre asociada a los detectores de acoplamiento de carga (CCD). Cada efecto independiente puede clasificarse atendiendo a diferentes

criterios, tales como su dependencia respecto a la señal que alcanza el detector, la naturaleza espacial o temporal...etc. Algunos de estos efectos pueden corregirse en parte disminuyendo la temperatura, o por promediado de varias adquisiciones o por sustracción de la señal de fondo. Dependiendo de la técnica utilizada pueden usarse una o varias de las anteriores operaciones de corrección.

Habitualmente los espectrofotómetros de acoplamiento de carga se suministran con ausencia de rendija de entrada, y su función es realizada por la propia fibra óptica utilizada. La ausencia de rendija le proporciona una mayor versatilidad al espectrofotómetro y de ese modo puede ser utilizado tanto para técnicas de emisión como de absorción, con solo cambiar el diámetro de la fibra óptica utilizada, o bien mediante un atenuador variable de luz, colocado en el camino óptico.

La ausencia de rendija proporciona una mayor señal fotónica que da como resultado una mayor relación señal/ruido y una menor incertidumbre, pero a su vez una peor resolución y un menor rango lineal.

Se ha visto que para técnicas de emisión, como fluorescencia, el efecto de la temperatura tiene una gran relevancia y por ello este tipo de detectores cuentan con la posibilidad de ser refrigerados mediante sistemas peltier, o de refrigeración líquida. Estos sistemas de refrigeración también han sido recomendados para medidas de absorción, y sin embargo, se ha visto experimentalmente que no son necesarios en estos casos, por lo que el aumento del coste no se ve justificado.

Se ha realizado una nueva propuesta para el cálculo del límite de detección multivariable. Conceptualmente la propuesta es sencilla de entender y numéricamente fácil de aplicar, y sigue las premisas de la metodología de la I.U.P.A.C. para calibración univariable. A diferencia de otras realizadas, la nueva propuesta utiliza los propios datos de la calibración para la estimación directa del límite de detección multivariable en vez de una señal univariante subrogada a la que se le puede aplicar la metodología clásica.

Los resultados del límite de detección multivariable obtenidos mediante la nueva propuesta son muchas veces similares a los obtenidos mediante otros métodos ya propuestos anteriormente, aunque se pueden encontrar discrepancias significativas en algunas ocasiones.

Del mismo modo que ocurre con el límite de detección clásico, el uso de la incertidumbre calculada mediante sucesivas medidas del blanco tiende a generar valores del límite de detección más bajos que aquellos resultantes de utilizar la regresión.

La nueva propuesta se ha empleado principalmente para el cálculo del límite de detección para PLS como método de regresión, pero también se ha comprobado su valía para otros algoritmos como PCR o PLS2 y, posiblemente, se podría extender a cualquier otro de de una forma similar.

Todo el trabajo que en esta memoria se ha recogido, ha dado lugar a las siguientes publicaciones.

Lopez-Cueto, G.; Ostra, M.; Ubide, C.; Zuriarrain, J.; *Fenton's reagent for kinetic determinations*. Analytica Chimica Acta (2004), 515(1), 109-116.

Ostra, Miren; Ubide, Carlos; Zuriarrain, Juan; *Interference modelling, experimental design and pre-concentration steps in validation of the Fenton's reagent for pesticides determination*. Analytica Chimica Acta (2007), 584(1), 228-235.

Galban, Javier; de Marcos, Susana; Sanz, Isabel; Ubide, Carlos; Zuriarrain, Juan; *Uncertainty in modern spectrophotometers*. Analytical Chemistry (2007), 79(13), 4763-4767.

Ostra, Miren; Ubide, Carlos; Vidal, Mairer; Zuriarrain, Juan; *Detection limit estimator for multivariate calibration by an extension of the IUPAC recommendations for univariate methods*. Analyst (2008), 133(4), 532-539.

Galban, Javier; de Marcos, Susana; Sanz, Isabel; Ubide, Carlos; Zuriarrain, Juan; *CCD detectors for molecular absorption spectrophotometry. A theoretical and experimental study on characteristics and performance*. Analyst (2010), 135(3), 564-569.

1. Fenton's reagent for kinetic determinations.
2. Interference modelling, experimental design and pre-concentration steps in validation of the Fenton's reagent for pesticides determination.
3. Uncertainty in modern spectrophotometers.
4. Detection limit estimator for multivariate calibration by an extension of the IUPAC recommendations for univariate methods.
5. CCD detectors for molecular absorption spectrophotometry. A theoretical and experimental study on characteristics and performance.



*(Al camarero de un restaurante) Hoy no tengo tiempo para almorzar. Traiga la cuenta. (Groucho Marx).*



