



# Efecto matriz en medidas analíticas: método de las adiciones estándar

<b>Apellidos, nombre</b>	Martínez Guijarro M <sup>a</sup> Remedios (mmarting@hma.upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente
<b>Centro</b>	Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos Canales y Puertos Universitat Politècnica de València



## 1 Resumen de las ideas clave

En análisis químico es una práctica común eliminar o reducir la influencia de las interferencias que producen resultados anómalos. Esto puede realizarse mediante un tratamiento de la muestra antes de proceder con la medida (diluciones, preconcentraciones, adiciones estándar, etc.). También se pueden reducir las interferencias en los resultados mediante métodos matemáticos (calibraciones no-lineales, regresiones ortogonales, métodos quimiométricos,...) [1]

En la determinación cuantitativa de una especie química (analito), el **efecto matriz** causado por otras especies presentes en la muestra, produce interferencias en las respuestas de los equipos de medida. Estas interferencias causan desviaciones de los resultados esperados respecto al contenido de dicho analito en una muestra dada.

El método de las **adiciones estándar** es un método sencillo para eliminar la influencia de las interferencias en el resultado final utilizando recursos mínimos. Esta técnica consiste en la adición de cantidades conocidas y crecientes del analito a la muestra objeto de análisis. Posteriormente se realizan las lecturas instrumentales y se construye la recta de adiciones estándar a partir de la cual se podrá cuantificar el analito [2]

## 2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Reconocer y familiarizarse con términos y conceptos utilizados en análisis químico tales como: analito, matriz, interferencia, adición estándar, etc.
- Definir en qué consiste el método de las adiciones estándar para eliminar interferencias de los componentes de la matriz

## 3 Introducción

Una **muestra** es una parte representativa de una materia, que se utiliza en química analítica con la finalidad de separar, identificar y determinar los componentes que forman parte de dicha materia. En el análisis químico cuantitativo, se determina de forma numérica la cantidad de las especies que componen la muestra, siendo el **analito** la especie química objeto del análisis que interesa cuantificar [3].

La **matriz** de la muestra es el conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra. Por tanto, cuando se habla de matriz de una muestra se hace referencia a todos los componentes de la muestra que no sea el analito de interés (Fig. 1).

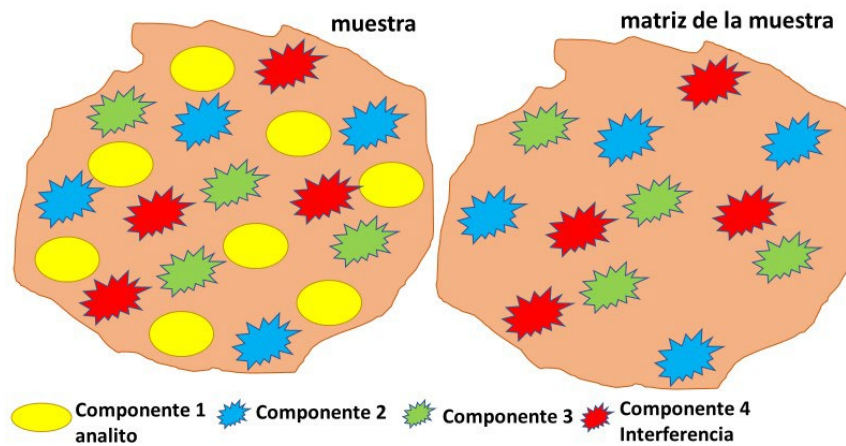


Figura 1: Representación de una muestra y sus componentes (analito, interferencias, matriz, ...)

En muchas ocasiones algunos componentes de la matriz generan interferencias en las determinaciones del analito. Estas **interferencias** en las determinaciones analíticas se definen como un error sistemático producido por un componente de una muestra, distinto del componente que se desea determinar [2]

Las interferencias debidas a la matriz de la muestra afectan de forma considerable a la forma en que se realiza el análisis y a la calidad de los resultados obtenidos. Los efectos producidos por estas interferencias son llamados **efectos de matriz**. Las especies interferentes que producen el efecto matriz, influyen en la respuesta del analito, evitando su correcta identificación. Por tanto, el efecto matriz puede condicionar el uso de determinados métodos analíticos, ya que si las interferencias no pueden ser eliminadas o reducidas los resultados conllevan un error que no será aceptable.

La respuesta analítica, cuando existe la interferencia del efecto matriz, puede verse incrementada o disminuida produciendo interferencias positivas o negativas respectivamente [3,4]. El efecto matriz provoca un error sistemático proporcional, es decir, que depende de la concentración del analito presente en la muestra.

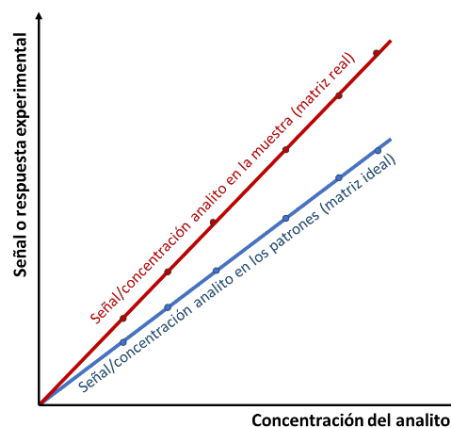


Figura 2: Representación de una muestra y sus componentes (analito, interferencias, matriz, ...)

el análisis de elementos traza en agua de mar presenta interferencias debido a la matriz salina

### Determinación de metales traza (Cd, Cr, Hg, Ni, etc.) en muestras de agua de mar mediante absorción atómica



## 4 Desarrollo

En este apartado se nombran y describen conceptos utilizados en análisis químico, y se describe en que consiste el método de las adiciones estándar que se utiliza cuando existen interferencias en la determinación de un analito, causadas por la matriz de la muestra.

### 4.1 Algunos términos y conceptos básicos utilizados en análisis químico <sup>[3-5]</sup>

**Muestra:** parte representativa de la materia objeto de análisis.

**Analito:** Sustancia (química, física o biológica) buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada.

**Matriz:** Sustancia compuesta (química, física o biológica) que puede o no contener al analito de interés.

**Interferencia:** aquella sustancia que causa un error sistemático en la determinación de un analito de una magnitud relativa igual o superior a un valor establecido. Cuando una interferencia está presente en una muestra, distorsiona la señal producida por el analito de interés evitando su posible identificación o provocando un error que puede ser constante o proporcional a la concentración del analito en la muestra

**Blanco matriz o de muestra.** Muestras con la misma matriz, pero sin la presencia del analito de interés

**Blanco reactivo:** es la solución que contiene todos los reactivos usados en los mismos volúmenes y concentraciones, que son utilizados en el procesamiento de la muestra. Este blanco debe seguir todos los pasos indicados en la técnica y ayuda a detectar trazas de contaminación provenientes del material o reactivos usados

**Material de referencia:** material homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen



de propiedades cualitativas. Este material se utiliza para asegurar la validez de los resultados, la calibración de equipos, para verificar o validar métodos.

**Patrón o estándar:** disolución que contiene cantidades conocidas de analito

**Calibración:** es el procedimiento para obtener la relación de la respuesta o señal analítica obtenida en función de la concentración conocida del del analito

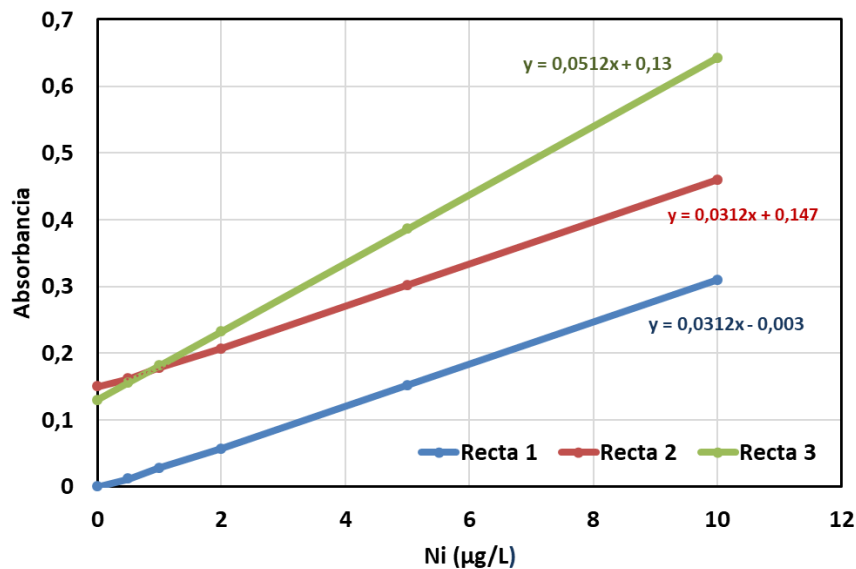
**Curva de calibración:** gráficos que muestran la respuesta de un método analítico (señal) en función de cantidades conocidas de analito

## 4.2 Estudio del efecto matriz.

Si algún componente de la matriz está generando interferencias en las medidas, y por tanto resultados erróneos del analito, se puede confirmar esta interferencia observando las pendientes de las rectas de calibración: una primera recta realizada con patrones o estándares del analito adicionados a blancos (por ejemplo, agua destilada) y una segunda recta obtenida al adicionar concentraciones crecientes y conocidas del analito a la muestra. Seguidamente mostramos la confirmación del efecto matriz con un ejemplo:

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL EN UNA MUESTRA ACUOSA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE HORNO DE GRAFITO						
1.- Se prepara una serie de soluciones patrón de Ni con las siguientes concentraciones, partiendo de una solución patrón o solución "madre" de 1000 mg/L y utilizando como disolvente agua destilada.						
Recta 1	0 µg/L	0,5 µg/L	1 µg/L	2 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
2.-Se preparan una segunda y tercera serie de patrones de igual concentración que la recta 1 pero utilizando como disolvente dos muestras acuosas diferentes (muestras A y B)						
Recta 2 (muestra A) Recta 3 (muestra B)	0 µg/L	0.5 µg/L	1 µg/L	2 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
3.-Se determina la señal (absorbancia) de los patrones de las 3 rectas mediante el equipo de absorción atómica, obteniéndose los siguientes datos						
Concentración final	0 µg/L	0.5 µg/L	1 µg/L	2 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
Recta 1 Señal instrumental (área de pico)	0	0,012	0,028	0,057	0,0152	0,031
Recta 2 Señal instrumental (área de pico)	0,15	0,162	0,178	0,207	0,302	0,460
Recta 3 Señal instrumental (área de pico)	0,18	0,034	0,059	0,110	0,264	0,520

4.-Se representa la concentración de los patrones vs la señal del equipo (absorbancia), y se determinan las pendientes de las rectas de calibración



Como puede observarse visualmente las pendientes de las rectas 1 y 2 son iguales, por tanto, la muestra A no tiene interferencias en la determinación del Ni por el efecto matriz. Sin embargo, la recta 3 tiene una pendiente distinta a las pendientes de las otras dos rectas, en este caso la matriz de la muestra B genera interferencias en la determinación del Ni.

### 4.3 Método de las adiciones estándar

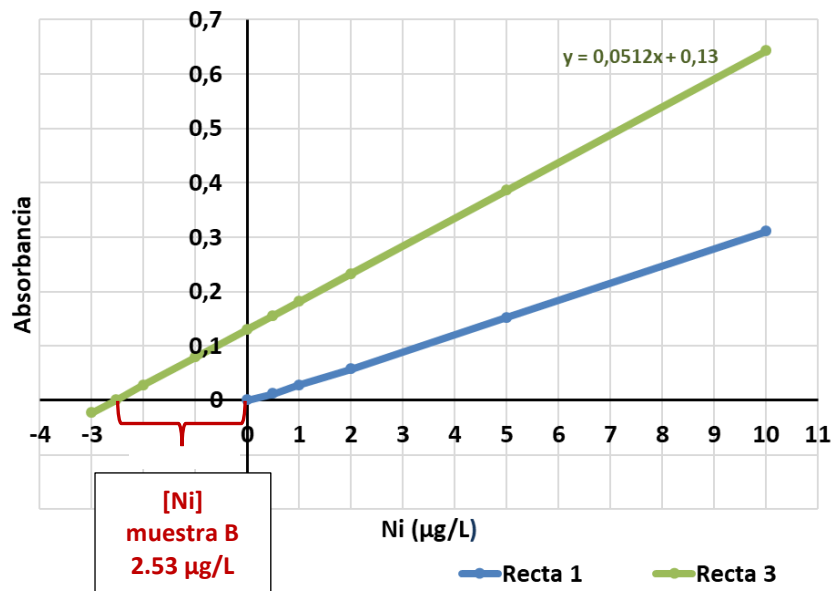
Esta técnica permite trabajar con una muestra cuya matriz presenta una interferencia para la correcta determinación del analito de interés. Siguiendo con el ejemplo anterior, la muestra B es la que presenta una interferencia de matriz en la determinación del Ni, y por tanto para determinar la concentración de Ni en dicha muestra realizaremos el método de las adiciones estándar

#### DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL EN UNA MUESTRA ACUOSA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE HORNO DE GRAFITO. MÉTODO DE LAS ADICIONES ESTÁNDAR

1.- Cantidades conocidas y crecientes del analito se adicionan a la propia muestra problema, después se realiza la correspondiente lectura instrumental, lo que permite que cualquier interferencia presente en la muestra también afecte al estándar o patrón de manera similar. Esto ya ha sido realizado en la preparación de la recta 3

Concentración final (Recta 3)	0 µg/L	0.5 µg/L	1 µg/L	2 µg/L	5 µg/L	10 µg/L
Señal instrumental (área de pico)	0,008	0,034	0,059	0,110	0,264	0,520

4.-Se construye la recta de adiciones estándar. Para ello se representa la concentración de las alícuotas de muestra con la adición del patrón vs la señal del equipo (en este ejemplo pico bajo el área) de la siguiente manera:



La cuantificación del analito en la muestra se obtiene por extrapolación de la recta de adiciones (en color verde) al punto del eje de abscisas donde la respuesta instrumental es cero. En el ejemplo utilizado, la concentración de Ni en la muestra B será de 2.53 µg/L

El mayor inconveniente de esta técnica es que se necesita construir una recta de adiciones estándar para cada muestra que queramos analizar [4]

## 5 Cierre

Este objeto tiene como resultado de aprendizaje:

- Definir algunos términos utilizados en análisis químico
- Identificar muestras que presenten interferencias causadas por la matriz de la propia muestra
- Describir en qué consiste el método de las adiciones estándar aplicado a determinaciones analíticas instrumentales

## 6 Bibliografía

- [1] Andersen J.E.T. 2017. The standard addition method revisited. Trends in Analytical Chemistry, Volume 89, pages 21-33. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.12.013>
- [2] Interferencias Analíticas en Química Clínica II.2005. María del Patrocinio Chueca, Roser Güell, Isabel Rojo. Comité de Publicaciones de la Sociedad Española de Bioquímica Clínica y Patología Molecular



- [3] Tema 1 análisis químico. Universidad de Murcia.  
<https://www.um.es/documents/4874468/11830096/tema-1.pdf/1c49a077-8b02-405d-9100-ee5f7f1b1b7b>
- [4] Boqué R. La selectividad en análisis químico. Universidad Rovira i Virgili (Tarragona).  
<http://www.quimica.urv.es/quimio/general/selectividad.pdf>
- [5] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias básicas e Ingeniería.  
[https://www.uaeh.edu.mx/docencia/P\\_Presentaciones/icbi/ asignatura/QuimicaAnaliticaV.pdf](https://www.uaeh.edu.mx/docencia/P_Presentaciones/icbi/ asignatura/QuimicaAnaliticaV.pdf)