

PRETRATAMIENTO Y TRATAMIENTO

Acondicionamiento de las muestras para el análisis de los analitos.

- **Pretratamiento (homogeneización de la muestra).**

- Líquidos.
 - Filtrar la muestra: con filtros de celulosa para los analitos inorgánicos y con otros de lana de vidrio los orgánicos, para evitar contaminar la muestra.
 - Acidificar al 1% la muestra para mantener los analitos inorgánicos disueltos.
 - Orden de filtrado y acidificación:
 - Concentración disuelta: primero la filtramos y luego la acidificamos.
 - Concentración total: primero acidificamos y luego filtramos.
 - Realizar tres réplicas para obtener una media y una desviación estándar de la concentración en el análisis.
- Sólidos. (igual para ambos tipos de analitos).
 - Pesar: con una balanza calibrada, nivelada y calificada para conocer el contenido hídrico.
 - Añadimos gel de sílice a la muestra para que la humedad relativa del aire no contamine la muestra.
 - Si tenemos analitos volátiles antes de pesarlos introducimos un gas en la balanza y la calibramos de nuevo, para que así no se evaporen.
 - Moler para facilitar el secado y homogeneizar la muestra con un mortero de cerámica o un molino de bolas de Ágata, siendo el primero lo suficientemente poroso como para acumular restos de la última sustancia utilizada, por lo que tiene una mayor probabilidad de producir contaminación cruzada.
 - Secar para disminuir la actividad biológica.
 - Liofilizar para conservar los analitos volátiles y así no alterar la composición de la muestra.
 - Se hace una sublimación congelando la muestra a T^as y presiones bajas para que el contenido hídrico pase de estado sólido a gaseoso.
 - Estufa a 90°C-100°C que mantiene el peso cte. pero altera la matriz ya que se evaporan los VOCS.

- T^aamb.

- Pesar para obtener el contenido hídrico (diferencias de peso antes y después del secado).
- Moler para homogeneizar la muestra y poder tamizarla.
- Tamizar mediante un tamizador automático de tamaño de poro 0,2-0,6mm para analizar exclusivamente las partículas de menor tamaño ya que son más solubles y tienen mayor concentración de analitos.
- Pesar 3 réplicas de la misma masa para obtener una media y una desviación estándar de la concentración de analito en el análisis.

- **Tratamiento (preparar el analito para su análisis).**

- Líquidos.

- Inorgánicos se analizan mediante ICP o AAS.
 - Espectroscopía de absorción atómica (AAS): La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.
 - Mejor resumido en el tema de análisis.
- Orgánicos analizados mediante SPE (extracción en fase sólida): se concentran los analitos sobre un nuevo disolvente tras haber limpiado la anterior muestra.
 - Elegir un cartucho de polaridad contraria al DISOLVENTE.
 - Activación del cartucho con el disolvente de polaridad contraria al cartucho para activar los grupos funcionales.
 - Acondicionar con el disolvente en el que se encuentran los analitos (que forma parte de la matriz) para homogeneizar el cartucho y que las reacciones de los analitos con este sean iguales a lo largo de toda la vertical.

- Carga el cartucho con la muestra para que se adhieran a él los compuestos y grupos de la muestra de la misma polaridad que el cartucho, que vienen siendo los analitos y las interferencias.
- Limpieza para eliminar las interferencias del cartucho:
 - Previamente se hace una optimización añadiendo disolventes de más débiles a más fuertes sobre una muestra no analizable para ver que disolvente se lleva todas las interferencias y deja a mis analitos solos en el cartucho
- Secar para evitar que en el cartucho haya dos fases en el proceso de elución, cuando los disolventes de limpieza y elución no son miscibles.
- Elución: quitar el analito del cartucho (eluirlo) con un disolvente más fuerte al usado en la limpieza.
- Fase reversa: cuando el analito y el disolvente son de la misma polaridad se hace SPE como de forma que compusiese una etapa de limpieza dentro del proceso a realizar, ya que mediante este SPE las interferencias de polaridad contraria al analito y el disolvente se retienen en el cartucho y el analito queda disponible para una cromatografía de gases dentro del disolvente.

	Polaridad		
	Analito	Disolvente	Cartucho
Mecanismo 1	apolar	polar	apolar
	polar	apolar	polar
Mecanismo 2	apolar	apolar	polar
	polar	polar	apolar

- Orgánicos analizados mediante SPME: concentración de los analitos sobre una fibra SIN HABER LIMPIADO la muestra.
 - Elección de una fibra de la misma polaridad del analito.
 - La fibra se coloca en el espacio de cabeza con anátiles volátiles y sumergida con analitos no volátiles
 - Activación térmica de la fibra exponiéndola a altas T^a durante 1 ó 2 horas.

- Extracción:
 - Acidificar el pH hasta que sea menor que el pKa para convertir al analito en un analito neutro.
 - Aumentar la T^a si la fibra está en el espacio de cabeza para que los analitos se evaporen y si está sumergida habrá que estudiar el comportamiento del disolvente con respecto a la temperatura (en el exámen pon que no se sabe).
 - Adición de NaCl para provocar el efecto salting-out: aumento del volumen de la muestra que provoca la disminución de la solubilidad del analito.
 - Agitar para homogeneizar.
 - El tiempo de extracción tiene que ser igual al tiempo de equilibrio, que es aquel al que se alcanza el punto de mayor sensibilidad y precisión.
- Desorción puede ser térmica a altas T^as o química con un disolvente fuerte.
- Sólidos inorgánicos.
 - Combustión seca: incineramos la muestra a 400-800°C en una mufla si queremos quedarnos solo con la parte inorgánica, tras lo cual volveríamos a pesar la muestra para determinar la cantidad de materia orgánica que contenía.
 - Si incineramos la muestra luego es necesario tratarla mediante una digestión ácida.
 - No hacer nunca con analitos inorgánicos volátiles (Hg, Pb, Cd, As, Sb).
 - Digestión ácida: se disuelve la matriz y el analito mediante la adición de un ácido y se controla mediante diferentes instrumentos.

Ácido	T _{boiling} (°C)	Características
HCl	110	Oxidante y complejante débil; Metales, Óxidos y carbonatos (Fe, Zn, Fe ₂ O ₃ , FeCO ₃) Hg ₂ Cl ₂ ↓, AgCl ↓ y TlCl ↓
H ₂ SO ₄	338	Oxidante fuerte y deshidratador HNO ₃ PTFE nunca Orgánicos y óxidos de Al y Ti CaSO ₄ ↓, SrSO ₄ ↓, PbSO ₄ ↓ y BaSO ₄ ↓
HNO ₃	122	Oxidante fuerte Metales, aleaciones, muestras biológicas
HClO ₄	203	Oxidante fuerte, no usar nunca non materia orgánica Aleación considerablemente insoluble
HF	112	Oxidante fuerte – para disolver silicatos Nunca recipientes de vidrio (Pt, teflón, algunos plásticos)
Agua regia	-	(1:3) (v/v) HNO ₃ :HCl→NOCl; metales (Au, Pd y Pt), aleaciones

- Soxhlet: digestión continua mediante el uso de un disolvente ácido.
 - Ventajas: se consigue la concentración total ya que todo se disuelve, por lo que no hace falta filtrar.
 - Desventaja: es muy tardío, se necesita mucho disolvente ácido y se realiza de 1 en 1.

- Microondas: genera calor por fricción, debido a la continua oscilación de las partículas cargadas positiva o negativamente del disolvente iónico. Además se cierra el recipiente para aumentar la presión, produciendo un aumento de la temperatura de ebullición y por lo tanto un aumento de la temperatura de calentado, acelerando así el proceso. Junto con el aumento de temperatura, este proceso cuenta con la capacidad de calentar varias muestras a la vez y la reducción la cantidad de ácido, como ventajas sobre el proceso soxhlet.
 - Desventajas: se necesita un disolvente ácido iónico ya que la energía se produce por rotación.
 - Ventajas: período de tiempo corto, no es necesario mucho volumen de disolvente y se pueden tratar muchas muestras a la vez.

- Baño de ultrasonidos: calienta mediante cavitación (microexplosiones a alta presión y temperatura).
 - Ventajas: analizar varias muestras a la vez.
 - Desventajas: poca precisión ya que los infrarrojos son producidos en una pequeña zona central.

- Focalizado de infrarrojos (FULSE).
 - Ventajas: preciso.
 - Desventajas: de 1 en 1.

- Mediante fusión: para analitos no disueltos mediante la digestión ácida (silicatos o refractarios).
 - Se le añade un compuesto fundente para aumentar la solubilidad del sólido y luego se calienta hasta 400-800°C
 - Se le puede añadir el ácido directamente o esperar a que enfrie, molerlo para homogeneizarlo más y añadirle el ácido.

- Filtrar con un filtro de celulosa de 0,45 micras ya que toda partícula de menor tamaño está disuelta y no en suspensión.

- Diluir al 1% para mantener los analitos disueltos y que no precipiten (orden)

- Sólidos orgánicos.
 - Extracción para pasar el analito de la muestra sólida a un disolvente líquido debemos usar un disolvente orgánico de la misma polaridad que el analito.
 - Instrumentalización: estos aparatos sirven para acelerar el proceso en mayor o menor medida.
 - Soxhlet con un disolvente orgánico.
 - Para pocas muestras.
 - Microondas con disolvente polar, o con una mezcla de disolventes polar y no polar que sean miscibles ya que sus ondas funcionan como dipolos y calienta la muestra mediante aporte de energía.
 - Para muchas muestras.
 - Baño de ultrasonidos y focalizado de ultrasonidos.
 - Para pocas muestras
 - PLE/ASE: trabajo a altas presiones, que provocan un aumento de la T^{aeb} del disolvente, un mayor aporte de energía y un menor tiempo de extracción favorece el proceso.
 - No importa el disolvente sobre el que se actúe.
 - Genera muchas interacciones.
 - Filtración tras realizar el proceso de ultrasonidos y microondas porque quedan partículas en suspensión, con un filtro de 0,45 micras de lana de vidrio.
 - Limpieza para eliminar interferencias con su optimización.
 - SPE.
 - Para analitos volátiles y semivolátiles se realiza una desorción térmica cuando se encuentran a altas concentraciones, si no perderemos los analitos.
- Análisis elemental con H, C, N, O, S a altas temperaturas mediante la exposición a infrarrojos.