

Caso 1: Control de Calidad en Aguas Envasadas

Usted forma parte del equipo de control de calidad de una planta embotelladora de agua mineral. Su objetivo es validar la concentración de Potasio (K^+) en el lote de manantial recién extraído (caracterizado por su baja mineralización).

Procedimiento de Medida: La muestra original se preparó mediante una dilución 1:2 (toma de **5 mL** y enrase a **10 mL**). Para evaluar el comportamiento del analito, se procesaron dos conjuntos de datos:

1. **Set A:** Una recta de calibración externa convencional (patrones en agua destilada).
2. **Set B:** Un protocolo de adición de estándar realizado sobre la propia muestra diluida.

Evidencias cualitativas: La muestra es visualmente indistinguible del agua desionizada y su viscosidad es idéntica a la de los patrones. El equipo ha sido encendido hace dos horas y las señales de control de los estándares se mantienen constantes.

Datos experimentales:

Concentración añadida K^+ , mg L ⁻¹	Señal Set A	Señal Set B
0 (Blanco/Muestra)	2	480
0.5	155	652
1	315	782
1.5	452	932
2	602	1082
2.5	752	1232

Retos para el estudiante:

Diagnóstico Metodológico: Basándose en las evidencias cualitativas y cuantitativas proporcionadas, justifique razonadamente qué modelo de calibración es el más adecuado y eficiente para este análisis.

Cálculo Analítico: Obtenga la ecuación de la recta de calibrado y determine la concentración de Potasio en la **muestra original** (expresada en ppm), teniendo en cuenta el factor de dilución aplicado.

Evaluación de Calidad: Si el límite de cuantificación del método es de 0.5 ppm, ¿se considera el resultado obtenido como fiable?

Caso 2: Calidad de Suelos en Zona Minera

Usted debe certificar el contenido de Cadmio (Cd^{+2}) en un extracto de suelo procedente de una zona minera. Debido a la naturaleza del terreno, el extracto es extremadamente rico en sales disueltas y materia orgánica.

Evidencias cualitativas: Al procesar la muestra en el equipo de Absorción Atómica, el técnico observa que **la llama cambia de color** y que la **velocidad de aspiración disminuye** drásticamente respecto a los patrones acuosos, debido a la alta viscosidad y densidad del extracto de suelo.

Procedimiento de Medida: La muestra original se preparó mediante una dilución 1:10 (toma de **5 mL** y enrase a **50 mL**). Para evaluar el comportamiento del analito, se procesaron dos conjuntos de datos:

1. **Set A:** Una recta de calibración externa convencional (patrones en agua destilada).
2. **Set B:** Un protocolo de adición de estándar realizado sobre la propia muestra diluida.

Concentración añadida Cd^{+2} , ng L^{-1}	Señal Set A	Señal Set B
0 (Blanco/Muestra)	0.02	0.24
2	0.33	0.48
4	0.57	0.72
6	0.81	0.96
8	1.05	1.20

Retos para el estudiante:

Diagnóstico Metodológico: Analice los datos cualitativos y cuantitativos y justifique qué método de calibración es el único que garantiza un resultado veraz.

Cálculo de la Muestra: Determine la concentración de Cd^{+2} en la **muestra original** (expresada en ppb), considerando la dilución efectuada.

Análisis de Error: Explique qué fenómeno físico-químico está ocurriendo y estime el error relativo (%) que se cometería si se ignorasen las evidencias y no se escogiera el método de calibración adecuado.

Caso 3: Control de impurezas en formulaciones farmacéuticas

Usted debe determinar la concentración de etanol como impureza en un inyectable usando Cromatografía de Gases con detector FID. El método está validado, pero debido a una avería reciente en el automuestreador, el técnico de laboratorio se ha visto obligado a realizar las **inyecciones de forma manual** usando una microjeringa. Se realizaron inyecciones repetitivas de una misma disolución para evaluar la precisión del sistema conteniendo todas ellas 1-propanol a una concentración fija de 1-propanol.

Evidencias cualitativas: Aunque los tiempos de retención para el Etanol y el 1-Propanol resultaron altamente estables, se detectaron **fluctuaciones significativas en las áreas de los picos** (superiores al 10%) entre las diferentes replicas.

Réplica	Etanol	1-propanol
1	25632	15236
2	22556	13250
3	27938	16523

Procedimiento de Medida: La muestra original se preparó mediante una dilución 1:5 de la muestra (toma de **200 μL** y enrase a **1 mL**) conteniendo 1-propanol a una concentración de 0.5 mg L^{-1} . Para evaluar el comportamiento del analito, se procesaron dos conjuntos de datos en todos los casos conteniendo la cantidad estipulada de 1-propanol:

- Set A:** Una recta de calibración externa en presencia de un estándar interno (patrones en agua destilada).
- Set B:** Un protocolo de adición de estándar realizado sobre la propia muestra diluida y en presencia de un estándar interno.

Datos experimentales:

Concentración añadida de etanol, ng L^{-1}	Señales Set A		Señales Set B	
	Etanol	1-propanol (0.5 mg L^{-1})	Etanol	1-propanol (0.5 mg L^{-1})
0 (Blanco/Muestra)	2616	17523	21141	17347
0.5	12589	18562	31114	18190
1	27854	16854	46379	17696
2.5	36251	11523	54776	10946
5	123521	16895	142046	17232
10	202563	14253	221088	14466

Retos para el estudiante:

1. Diagnóstico metodológico: Analice los datos cualitativos y cuantitativos y justifique qué método de calibración es el único que garantiza un resultado veraz.

2. Cálculo de la muestra: Determine la concentración de etanol en la **muestra original** (expresada en ppb), considerando la dilución efectuada.

3. Análisis del error: Analice la fluctuación de las áreas de los picos obtenidas en las tres inyecciones. ¿Qué conclusión puede extraer sobre la naturaleza del error observado?

- Nota: Se espera que el alumno identifique si el problema reside en el sistema de detección o en el proceso de introducción de muestra.*

María García-Nicolás, Claudia Giménez-Campillo, Ana Castell, Natalia Arroyo-Manzanares, Marta Pastor-Belda

Caso 4: Toxicología forense de alta precisión

Usted colabora con un laboratorio de toxicología forense en la investigación de una posible intoxicación por aflatoxinas (AFLA). La matriz de análisis es suero sanguíneo, conocida por su complejidad debido al alto contenido en proteínas y lípidos que interfieren en la ionización mediante espectrometría de masas. El proceso de extracción es exhaustivo y tedioso, lo que introduce un riesgo elevado de error humano y variabilidad en la recuperación del analito.

Evidencias cualitativas: El extracto de la muestra presenta un color amarroado y una viscosidad superior a los patrones. El análisis de réplicas idénticas muestra que la señal decae progresivamente con el tiempo (deriva instrumental).

Réplica	AFLA	d-AFLA
1	2596	5253
2	2352	4658
3	2152	4256

Procedimiento de Medida: La muestra de sangre se somete a una Extracción en Fase Sólida (SPE) conteniendo d-AFLA como estándar interno (EI) a 1 ng L^{-1} . Se parte de un volumen inicial de **2 mL de sangre** para obtener un extracto final de **100 μL** , lográndose así una preconcentración del analito. Para garantizar la veracidad, se procesaron dos conjuntos de datos en todos los casos conteniendo la cantidad estipulada de d-aflatoxina:

- Set A:** Una recta de calibración externa en presencia de un estándar interno (patrones en agua destilada).
- Set B:** Un protocolo de adición de estándar realizado sobre la propia muestra diluida y en presencia de un estándar interno.

Datos experimentales:

Concentración añadida de AFLA, ng L^{-1}	Señales Set A		Señales Set B	
	AFLA	d-AFLA (1 ng L^{-1})	AFLA	d-AFLA (1 ng L^{-1})
0 (Blanco/Muestra)	2052	5218	1026	5325
0.5	3704	4840	1852	4889
1	5916	4894	2958	4752
2.5	9970	4745	4985	4652
5	12904	3564	6452	3752
0 (Blanco/Muestra)	2052	5218	1026	5325

Retos para el estudiante:

Diagnóstico metodológico: Analice los datos cualitativos y cuantitativos y justifique qué método o combinación de métodos de calibración es el único que garantiza un resultado veraz. ¿Qué problema específico soluciona cada técnica en este escenario?

2. Cálculo de la muestra: Determine la concentración de aflatoxina en la muestra original (expresada en ppb).

3. Análisis del error: Estime el error relativo (%) que se cometería si se ignorasen las evidencias y no se escogiera el método de calibración adecuado.