

# Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental

Carmen, Hernández-Domínguez<sup>1\*</sup>; Patricio, Álvarez-Muñoz<sup>2</sup>; Juliana, Zapa-Cedeño<sup>3</sup>

## Resumen

En el control de la contaminación ambiental es esencial realizar un muestreo adecuado, con el siguiente tratamiento de muestra, para continuar con el análisis de los posibles contaminantes. Para lograr un análisis satisfactorio es fundamental emplear la técnica analítica más conveniente para cada tipo de muestra, tipo de análisis, etc. En esta contribución se ha realizado una revisión exhaustiva de las técnicas de análisis más importantes para el control de la contaminación medioambiental en función del tipo de muestra, si ésta es orgánica o inorgánica y del estado físico en que se encuentra.

**Palabras Clave:** detección; determinación; eficiencia; especificidad; medioambiente; muestra; química analítica; sensibilidad.

## Analytical techniques for environmental pollution control

### Abstract

In the control of environmental pollution, it is essential to make adequate sampling, the following sample treatment, to continue the analysis of possible contaminants. To achieve a satisfactory analysis is essential to use the most suitable analytical technique, for each type of sample, type of analysis, etc. This contribution has made a thorough review of the most important analytical techniques for the control of environmental pollution depending on the type of sample, whether it is organic or inorganic and in which physical state the sample is.

**Keywords:** analytic chemistry; detection; determination; efficiency; environment; sample; sensitivity; specificity.

**Recibido:** 27 de mayo de 2016

**Aceptado:** 10 de agosto de 2016

<sup>1</sup>Docente de la Facultad de Ciencias de Ingeniería en la Universidad Estatal de Milagro, Ciudadela Universitaria Km 1 ½ vía Km 26 Milagro 091050, Guayas, Ecuador. Doctora en Química Analítica y Análisis Instrumental, Máster en Formación de E.S.O y Bachillerato y Licenciada en CC. Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España. <http://orcid.org/0000-0002-2806-4917>. [chernandezd@unemi.edu.ec](mailto:chernandezd@unemi.edu.ec)

<sup>2</sup>Docente de la Facultad de Administración en la Universidad Estatal de Milagro, Ciudadela Universitaria Km 1 ½ vía Km 26 Milagro 091050, Guayas, Ecuador. Economista por la Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Guayas (Ecuador). MAE por la Universidad Tecnológica Empresarial de Guayaquil, Guayas, Ecuador. Doctorando por la Universidad de Barcelona, España. <http://orcid.org/0000-0002-9754-8050>; [palvarezm@unemi.edu.ec](mailto:palvarezm@unemi.edu.ec)

<sup>3</sup>Docente Técnico de la Facultad de Ciencias de la Salud en la Universidad Estatal de Milagro, Ciudadela Universitaria Km 1 ½ vía Km 26 Milagro 091050, Guayas, Ecuador. Licenciada en Terapia Respiratoria por la Universidad Estatal de Milagro. Estudiante de Máster Universitario en Actividad Física y Salud por la Universidad Europea de Madrid, Madrid (España). [jkarina\\_91@hotmail.com](mailto:jkarina_91@hotmail.com)

\*Autor de correspondencia [carmen.hernandez.dominguez@gmail.com](mailto:carmen.hernandez.dominguez@gmail.com)

## I. INTRODUCCIÓN

El análisis de muestras ambientales es imprescindible para una correcta interpretación de cualquier estudio en el ámbito de ésta área. ¿Cómo se puede detectar un episodio puntual?, ¿Cómo se puede fabricar respetando el medio ambiente?, ¿Cómo se puede restaurar o regenerar un espacio contaminado?, o simplemente, ¿cómo podemos seguir el curso del transporte natural de sustancias en la atmósfera o en el ciclo del agua?

La respuesta se obtiene cuando se conoce exactamente cuál es la composición de esas matrices. A veces no basta con decir qué elemento o compuesto existe, sino que hay que saber la estructura química del compuesto. Si se toman como ejemplo las Dioxinas y Furanos, o compuestos organometálicos de Hg, Sn y Pb, en los que de todos los congéneres posibles solamente unos pocos son considerados como tóxicos (Reeve, 2002). La Química Analítica tiene que dar la respuesta a toda esta problemática de forma rápida y segura.

Para situarse en los problemas que se deben abordar, hay que pensar en la naturaleza de las muestras que normalmente deberán ser analizadas, variedad y complejidad, en general, siempre estará presente. Se trata de muestras reales que pueden ser, gaseosas, líquidas o sólidas, de tipo inorgánico, orgánico o de origen biológica. Otra necesidad con la que se encuentra la Química Analítica, es dar respuestas rápidas e “in situ”, por lo que existe un amplio campo dentro de los sensores y el análisis automático que la Química Analítica debe abordar.

La complejidad de la mayoría de las muestras medio ambientales, llevará, casi siempre, a la utilización de técnicas combinadas, motivadas por un pretratamiento o limpieza de la muestra y ser necesaria una separación previa antes de la detección. (Harvey, 2000)

En este artículo se trata de resumir y dar a conocer los aspectos de mayor interés del análisis medioambiental bajo dos aspectos: tipo de muestra y validez del método o técnica. No se ha centrado en ninguna región en concreto, sino que a través de diversos documentos (libros y artículos científicos), se han explicado las técnicas más empleadas en el análisis ambiental. Por esta razón no se hace referencia a ninguna legislación.

La metodología que se ha empleado en la elaboración de este artículo fue a través de un compendio de las obras más relevantes de la Química Analítica, Química Ambiental y el Análisis Ambiental.

## II. DESARROLLO

### 1. Metodología

#### Materiales y métodos

La metodología empleada fue realizar un análisis descriptivo bajo el criterio de analizar la literatura más relevante sobre la contaminación ambiental y las técnicas empleadas en el análisis de la contaminación, así como del tipo de muestras medioambientales, los contaminantes y sus niveles máximos permitidos.

En este artículo los resultados no son cuantitativos, sino cualitativos, ya que se realiza una descripción de las principales muestras medioambientales, los tipos de contaminantes y qué técnicas se emplean para su análisis químico.

En primer lugar se describirán los distintos tipos de muestras medioambientales, clasificándolas en función del estado físico en que se encuentran, líquido, sólido o gaseoso. Continuando con las necesidades analíticas en función de la sensibilidad, describiéndose los tipos de análisis en muestras medioambientales y las reacciones químicas en el medioambiente. Finalizando con las técnicas de análisis que se emplean en función de la muestra a analizar.

### 2. Resultados

#### 2.1 Tipo de muestras medioambientales

##### Muestras gaseosas

El gas principal y el que más atención requiere en estudios medioambientales es la atmósfera, necesitando un control continuo de su calidad. Para poder definir la calidad de una atmósfera determinada es necesario realizar análisis continuo de los componentes minoritarios y de diversos posibles contaminantes dependiendo éstos de la zona de influencia y los posibles compuestos generados en ella, bien de forma natural o de origen antropogénico (Kettrup, 2002). Conviene señalar aquellos más comunes, ver Tabla 1.

**Tabla 1. Componentes minoritarios de la atmósfera**

Compuesto	Concentración Típica
CO-CO <sub>2</sub>	100ngg <sup>-1</sup> -344 µgg <sup>-1</sup>
O <sub>3</sub>	1 a 100 ngg <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub>	1-2 µgg <sup>-1</sup>
NO <sub>x</sub>	310 ngg <sup>-1</sup> (N <sub>2</sub> O)
	1 a 1000 ngg <sup>-1</sup> NO
SO <sub>2</sub>	1 a 1000 p ngg <sup>-1</sup>
CFCL <sub>2</sub> yCF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200-340 pgg <sup>-1</sup>

Elaborado por los autores

Son considerados como compuestos contaminantes en la atmósfera todos aquellos compuestos que se encuentren en cantidad mensurable diferentes a los componentes naturales. Partiendo de esta definición en la atmósfera los contaminantes se encuentran como (Tabla 2):

**Tabla 2. Tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos en la atmósfera**

Contaminantes Orgánicos	Contaminantes Inorgánicos
Hidrocarburos	SO2 NOx NH3, SH2
Compuestos Organoclorados y Clorofluorocarbonos CFCs	Metales pesados
PAN(Peroxiacetil Nitratos)	Organometálicos (Pb, Hg, Sn)
Formaldehído	
Compuestos Orgánicos Volátiles(VOC) Polares muy reactivos y No polares, más inertes	

Elaborado por los autores

Para el análisis de estos compuestos, la mayoría de las veces, se necesitan utilizar técnicas selectivas y muy sensibles, puesto que, los niveles de concentración en que se encuentran van a ser del orden de ppm o ppb e incluso, a veces, se necesita determinar ppt. Si se consideran los contaminantes orgánicos hay que introducir muchas veces un nuevo parámetro de selectividad, como es el distinguir entre los isómeros de un mismo compuesto, ya que, solamente alguno de los congéneres es el compuesto de interés. (Winefordner, 2003)

En la determinación de compuestos gaseosos es también necesario, muchas veces, analizar compuestos sin poder realizar una toma de muestra físicamente, por ser ésta inaccesible o bien que sea necesario realizar análisis “in situ” o en continuo empleando sensores remotos.

### Muestras medioambientales líquidas

La muestra medioambiental líquida por excelencia, y casi en exclusiva, es el agua. Se distingue entre aguas naturales (superficiales o subterráneas), aguas de consumo urbano, aguas de uso industrial o aguas residuales industriales o urbanas o de zona agrícola. (Rouessac & Rouessac, 2004)

La problemática analítica difiere del tipo de agua a analizar ya que los parámetros a considerar difieren al igual que los que se emplean para su caracterización.

En los diversos análisis de aguas será necesario, y muchas veces, especiar compuestos inorgánicos, especialmente metales, compuestos orgánicos y organometálicos, dependiendo de cuál sea su procedencia y los efluentes que pueden llegar de otras fuentes etc. (Rouessac & Rouessac, 2004)

Pensemos en las determinaciones necesarias e imprescindibles que deben realizarse a las aguas potables de suministro a la población, sin considerar los análisis microbiológicos y que se presenta en la Tabla 3. Estas determinaciones es necesario realizar todos los días, y varias veces al día, en la toma de aguas y una vez potabilizada.

**Tabla 3. Parámetros Químicos en Aguas Potables**

Compuesto	Concentración máxima	Compuesto	Concentración máxima
Acrilamina	0.1µg/ml	Epiclorhidrina	0.10µg/ml
Antimonio	5.0µg/ml	Fluoruro	1.5µg/ml
Arsénico	10µg/ml	Plomo	10µg/ml
Benceno	1.9 µg/ml	Mercurio	1.0µg/ml
Benzo-alfa Pireno	0.010 µg/ml	Níquel	20µg/ml
Boro	1.0 mg/ml	Nitrito	0.50 mg/ml
Bromato	10µg/ml	Nitrato	50 mg/ml
Cadmio	5.0µg/ml	Plaguicidas	0.10ug/ml Totales
Cromo (III) y (VI)	50µg/ml	PAHs	0.10µg/ml
Cobre	2.0 mg/ml	Selenio	10µg/ml
Cianuro	50 µg/ml	Tetra y Tricloroetano	10µg/ml
1,2-Dicloroetano	3.0 µg/ml	Trihalometanos	100µg/ml

Elaborado por los autores

Algunos de estos parámetros son sencillos de determinar; sin embargo, hay otros que, aunque parecen sencillos, necesita un procedimiento complicado; por la necesidad de separar interferentes presentes y tener que realizarlos con la sensibilidad requerida para poder determinar los niveles en los que el agua se considera como no potable.

Cuando se trata de agua de mar o aguas residuales deben ser considerados aspectos particulares, en cuanto a los procedimientos a aplicar. El agua de mar tiene su singularidad debido a su alta concentración salina y las aguas residuales puede establecerse que cada una es distinta, depende fundamentalmente de cuál es su origen.

### **Muestras medioambientales sólidas**

El análisis de contaminantes en sólidos lleva generalmente emparejado el problema del tratamiento de la muestra, puesto que, éste difiere de cual sea su origen (mineral, orgánico, biológico, vegetal etc.). También hay que considerar si el análisis a realizar puede hacerse con técnicas de análisis destructivas o no destructivas, si interesa el contenido total solamente, o las diferentes especies, o bien su composición superficial.

El problema de la disolución se reduce en muchos casos a un problema de extracción de un determinado analito teniendo en cuenta los factores de solubilidad, polaridad, estabilidad etc. Otras veces el problema se complica como es el caso de muestras de origen biológico, en los que a menudo hay que realizar etapa de disolución, etapa de limpieza y etapa de extracción y preconcentración de la especie a analizar (Wilson, 2015).

### **2.2 Necesidades analíticas en función de la sensibilidad**

Corrientemente los analitos a determinar son clasificados en función de cuál es la concentración relativa en mayoritarios, minoritarios, trazas y subtrazas, esta concentración relativa condiciona la técnica a utilizar, conjuntamente con la selectividad requerida.

En la determinación de un componente al estado de subtraza debe elegirse el procedimiento de entre aquellas técnicas que permitan su identificación inequívoca y que se alcance el límite de determinación requerido por su condición de subtraza, así por ejemplo, para la determinación de mercurio en una muestra a los niveles de ppb o ppt no puede utilizarse la determinación por absorción atómica en llama o cámara de grafito, habrá

que realizarla utilizando como proceso de atomización la técnica de vapor frío y realizar la medida por absorción atómica o fluorescencia atómica. (Cazes, 2011)

### **Tipos de análisis necesarios en muestras medioambientales**

Las necesidades medioambientales, frecuentemente, no se limitan al conocimiento de la concentración total de una especie; sino que, es necesario determinar cada una de las especies en las que está un metal, o la concentración de cada uno de los isómeros o congéneres de un determinado compuesto orgánico y también establecer la reacción de una sustancia en un medio determinado, o la transformación de un compuesto en el medio natural; teniendo que realizar las determinaciones de las especies reaccionantes, o de los productos de reacción, es decir, que hay que conocer la composición no solo del producto de partida, sino también, los metabolitos originados. (Fifield & Haines, 1995)

La determinación de la concentración total de un elemento químico o un compuesto orgánico, generalmente no presenta dificultades especiales; actualmente se dispone de técnicas analíticas con sensibilidad adecuada a las necesidades. Sin embargo, los problemas analíticos surgen cuando tenemos que realizar una determinación de especies o el seguimiento de una reacción o transformación de compuestos.

Como ejemplos típicos en este campo se señalará a continuación alguna problemática específica.

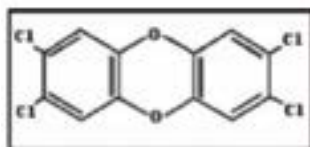
#### *a) Estudios de Compuestos organometálicos:*

En la determinación de Sn, Hg o As en seres vivos o en aguas y sedimentos, generalmente no interesa como aspecto prioritario conocer la concentración total de estos elementos, pues es un dato relativo y que sirve para realizar, posteriormente, un balance de masas. Es de mayor interés conocer el contenido, por ejemplo, para los organoestaños en BuSnCl<sub>3</sub> (MBT), Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (DBT), Bu<sub>3</sub>SnCl (TBT), PhSnCl<sub>3</sub> (MPhT), Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (DPhT), Ph<sub>3</sub>SnCl (TPhT) o para el arsénico en matrices marinas y sólidos lo que interesa es saber el contenido en arsenobetaina, arsenocolina, ácido monometilarsónico, ácido dimetilarsínico, As(III) y As(V)). Dependiendo de cuál sea el compuesto considerado como tóxico. (Fifield & Haines, 1995)

#### *b) Determinación de Dioxinas y compuestos relativos:*

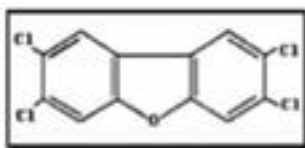
De los 75 congéneres de dioxinas que se puede encontrar, únicamente son considerados como tóxicos en las concentraciones en ppt los siguientes:

2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD. (Fifield & Haines, 1995)



**Figura 1. Dioxina**  
Elaborado por los autores

De igual forma para los furanos de los 135 congéneres únicamente se consideran tóxicos y bifenilos, 13 de ellos.

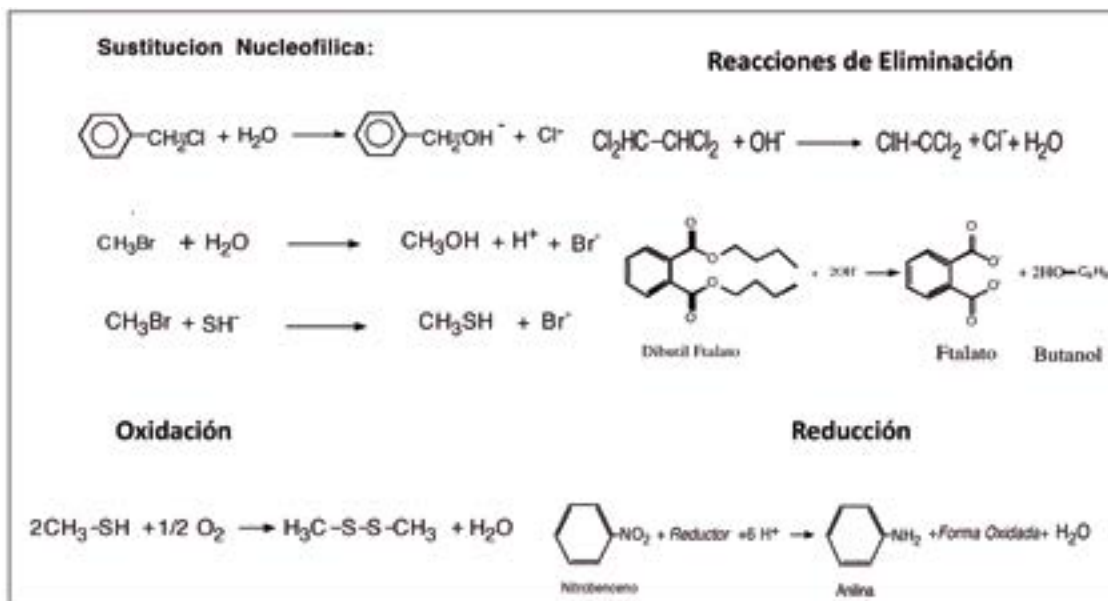


**Figura 2. Furano**  
Elaborado por los autores

Como fácilmente puede deducirse, la complejidad y dificultad de un análisis de Dioxinas, Furanos y PCBs llevará a utilizar una técnica muy sensible y muy selectiva, puesto que es necesario discernir y cuantificar compuestos semejantes, con muy pocas diferencias en sus propiedades físicas y químicas. (Lee, 2003)

*c) Reacciones Químicas en el Medioambiente:*

Las condiciones del medio natural son de tal naturaleza que se está en un medio reactivo, por lo que son frecuentes las transformaciones de los compuestos por reacción con el H<sub>2</sub>O o en el agua y reacciones Redox. A menudo estas reacciones están acompañadas de reacciones fotoquímicas, debido a la activación de las moléculas al absorber la radiación solar, es decir, la naturaleza es un medio reactivo y por tanto a la hora de buscar ciertas especies contaminantes, se debe ir hacia la determinación de los productos de reacción o metabolitos generados. (Fifield & Haines, 1995). En la Figura 3, para aclarar estos conceptos, se presenta algunas de las principales reacciones que se dan en el ambiente, con ejemplos específicos:



**Figura 3. Reacciones químicas más comunes en el medioambiente**  
Elaborado por los autores

A la vista de las posibles reacciones que se dan, bien por reacciones entre diferentes especies, reacciones de oxidación por el oxígeno atmosférico, reacciones ácido-base en el agua, siempre hay que buscar no solo los compuestos madre, sino que muchas veces es más importante la determinación de los posibles metabolitos. El seguimiento del vector contaminante se debe realizar midiendo la variación de la concentración de los productos de reacción en la zona aerobia y anaerobia.

### **Técnicas Analíticas en Análisis Medioambiental**

La necesidad de conocer tanto la composición como los posibles contaminantes de una determinada muestra, la posibilidad de hacer una toma de muestra física, o su imposibilidad, junto con la necesidad de conocer la variación puntual en el tiempo de los contenidos en las más variadas especies y compuestos, ha llevado a que, en estos momentos, la Química Analítica, proporcione diversas metodologías apropiadas a las necesidades medioambientales. (Smith, 2008). Así se pueden clasificar las medidas analíticas en cuatro grupos fundamentales, independientemente de cual sea la Técnica Analítica que se utilice en cada momento.

#### *a) Medidas en Continuo*

Dentro de las Técnicas Analíticas disponibles, muchas pueden utilizarse en análisis en continuo. Hay que señalar ejemplos concretos, como la automatización de un análisis de agua que se emplea en muchos laboratorios de control de agua potable.

Otro ejemplo de las necesidades de análisis en continuo es el control de compuestos en las atmósferas de las poblaciones, para el seguimiento de la distribución de contaminantes atmosféricos y que hace necesario el control continuo de los siguientes parámetros: niveles de CO<sub>2</sub> y CO, de NO<sub>2</sub> y NO, de SO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub>, de O<sub>3</sub> troposférico o urbano y O<sub>3</sub> estratosférico.

Para llevar a cabo estas automatizaciones, generalmente, se utilizan técnicas de respuesta rápida y en continuo, acopladas, a veces, a sistemas de separación previa a la detección o bien a la utilización de Sensores selectivos acoplados a sistemas automáticos de análisis de gases o en sistemas líquidos que cada día se están imponiendo más. (Scott, 1997)

#### *b) Analizadores de Gases*

Estos sistemas pueden estar diseñados procurando

separar, mediante sistemas de trampas reactivas o adsorbentes, aquellos gases interferentes al sensor selectivo o bien dejando pasar un compuesto únicamente y utilizar un sensor universal.

Para sistemas líquidos, los principales sensores son: los potenciométricos ISE o ISFET; sensores ópticos, comúnmente acoplados a una Fibra óptica, y a un sistema de medida de espectroscopia molecular, de absorción o luminiscencia en el rango UV-Visible. Últimamente se están introduciendo en el campo medioambiental los sensores basados en una reacción redox o amperométricos y los biosensores, que pueden ser de dos tipos, amperométricos u ópticos, dependiendo que la respuesta después de la reacción enzimático, sea un producto electroactivo o con propiedades cromóforas. (Eiceman, y otros, 2006)

Para las medidas en continuo la tendencia actual es sustituir aquellas técnicas que son engorrosas o tienen poca selectividad por técnicas que permitan, en el rango de sensibilidad adecuado, realizar análisis muy selectivos (Scott, 1997). Actualmente se están incorporando a las estaciones de medida en continuo de gases atmosféricos determinaciones de O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> basadas en reacciones quimioluminiscentes y medida de la radiación fluorescente inducida.

Para la determinación de NO y NO<sub>2</sub> y Ozono y SO<sub>2</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, una vez provocadas las reacciones, la medida de las diferentes radiaciones posibilita la determinación de las diferentes especies.

### **2.3 Medidas en laboratorio**

Cuando una muestra llega al laboratorio se debe programar el análisis correspondiente de acuerdo con la procedencia y el muestreo realizado, para ello lo primero que hay que pensar es si las especies a analizar son constituyentes mayoritarios, minoritarios, trazas o subtrazas, con objeto de elegir el procedimiento y la técnica adecuada, encaminada a conseguir resultados exactos e incontestables. (Hernández-Hernández & González Pérez, 2002)

En este sentido toda la instrumentación disponible debe estar perfectamente calibrada y el laboratorio disponer de sustancias patrones certificadas o patrones normalizados previamente. (Hernández-Hernández & González Pérez, 2002)

Como norma general es necesario indicar: si se trata de determinar componentes mayoritarios, los resultados más exactos se consiguen a través de un



análisis volumétrico o gravimétrico, respetando las condiciones en que se deben realizar dichas operaciones, en cuanto a selectividad y teniendo siempre presente las interferencias que pueden presentarse.

Hay que recordar: para la determinación del grado de contaminación del agua basta con realizar una valoración por retroceso con permanganato o dicromato, como paso previo a la determinación del carbono orgánico total por métodos instrumentales.

Para la determinación de compuestos minoritarios, y dependiendo de cuál sea la concentración en que es esperada la especie, habitualmente se recurre a técnicas electroquímicas u ópticas, en función de las propiedades químicas o físicas de las diferentes especies.

Para compuestos trazas y subtrazas, el empleo de técnicas instrumentales se hace imprescindible; aunque su exactitud es menor, sin embargo, la sensibilidad que es posible alcanzar con ellas posibilita realizar determinaciones a niveles de ppm, ppb o ppt, que de otra forma sería imposible o requeriría disponer de un tamaño de muestra difícilmente manejable. Para elegir la técnica de análisis más adecuada es necesario conocer con exactitud el tipo de muestra, es decir, si ésta contiene elementos metálicos o por el contrario se trata de compuestos orgánicos. (Hernández-Hernández & González Pérez, 2002)

**Determinación de Metales**

Para la determinación de Metales habitualmente se dispone de:

*a. Técnicas atómicas*

Las técnicas atómicas están basadas en la utilización de los átomos al estado de vapor y posterior activación por energía electromagnética o energía térmica, midiendo la energía absorbida o emitida por los átomos al pasar a un estado activado o al volver del estado activado, dando lugar a las técnicas de absorción, fluorescencia o emisión atómica.

Todas las técnicas atómicas tienen en común su gran sensibilidad y selectividad, puesto que, están basadas en transiciones electrónicas de átomos por lo que dichas transiciones se producen de forma definida para cada átomo y siendo distinta de un átomo a otro. Esta característica posibilita la determinación multielemental en una sola muestra prácticamente sin interferencias. (Broekaer, 2012)

El aspecto fundamental de las técnicas atómicas es la obtención de los átomos al estado de vapor; lo que

conduce a las técnicas atómicas en llama, electrotérmica, plasma o de vapor frío, dependiendo si la producción de átomos se realiza en una llama. Mediante el calentamiento en un horno, eléctrico, generalmente de grafito, utilizando una fuente energética como un plasma iónico o al generar un vapor mediante una reacción química de un elemento o compuesto con bajo punto de ebullición y tensión superficial baja, el cual genera un compuesto volátil a la temperatura ambiente. (Broekaer, 2012)

Como es bien conocido la base de los métodos atómicos está en la correcta aplicación de la ley de Boltzmann, que indica la relación entre el número de átomos en estado excitado y el de átomos en estado fundamental.

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{P_i^*}{P_0} e^{-E/kT}$$

En la que N\* es el nº de Átomos en estado excitado y N° el de átomos en estado fundamental.

Para la Absorción es necesario que los átomos permanezcan en estado fundamental.

Para la Emisión es deseable que el mayor número de átomos estén en estado excitado.

Para la fluorescencia es independiente, pero se prefiere que la Intensidad de la emisión que se mide proceda de la excitación electromagnética, a través de la lámpara excitadora.

La determinación de metales en muestras ambientales se puede realizar utilizando cualquiera de las técnicas mostradas en la Tabla 4.

**Tabla 4. Resumen de técnicas atómicas**

Absorción atómica	Llama (ppm de la mayoría de los elementos) Electrotérmica (Cámara de grafito) ppb de gran número de elementos Vapor frío (para Hg, As, Se, Sb y elementos de hidruros volátiles)
Emisión atómica	Llama (alcalinos, alcalinotérreos y muchos otros metales) Plasma óptico (la mayoría de elementos y en concentraciones que varían desde mg/mL a ppb)
Fluorescencia atómica	Llama Vapor frío (Hg, As, Sb, Se a niveles de ppt)

Elaborado por los autores a partir de Broekaer (2012)

La técnica atómica, que en muestras ambientales se está imponiendo en los últimos años sobre todas las demás, es la que combina el proceso de obtención de vapor atómico por medio de un plasma iónico y como sistema de detección la espectrometría de Masas, lo que da lugar a la popularmente conocida como ICP-MASAS. (Broekaer, 2012). Esta técnica consiste en la producción de vapor atómico con una fuente energética alta, generación de las especies iónicas M+ e introducción en un detector cuadrupolar de Masas o en uno de Tiempo de Vuelo, diferenciando los distintos elementos por su masa atómica, pudiendo realizar así mismo análisis de la abundancia isotópica de cada elemento. La técnica presenta las ventajas de ser multielemental y selectiva para cada elemento, ya que la propiedad utilizada es su masa Atómica. (Broekaer, 2012)

La utilización del sistema ICP-MS se está convirtiendo en imprescindible, en análisis ambientales, por la necesidad de disponer de un método rápido sensible (se llega fácilmente a la determinación de ppb de la mayoría de elementos), multielemental e incontestable, cualidades todas ellas reunidas en esta técnica.

En conjunción con las técnicas atómicas están apareciendo, en trabajos de investigación recientes y en el mercado, diversos dispositivos de introducción de la muestra en los sistemas atomizadores, encaminados hacia la posibilidad de automatización y análisis de sólidos sin tratamiento previo de la muestra por vía química. Un sistema que poco a poco se va introduciendo en los laboratorios es la Ablación por Láser, con él se consigue introducir la muestra directamente en el sistema de producción del Plasma y así realizar análisis directos desde un sólido, sea por Plasma Óptico o por Plasma Masas. Este sistema minimiza el tratamiento de muestras sólidas y acelera el proceso de análisis. (Broekaer, 2012)

La desventaja mayor es el precio de la instrumentación y su mantenimiento, las últimas aportaciones en este campo están encaminadas a la disminución en el consumo del gas plasmógeno.

#### **b. Técnicas basadas en la radiación X**

Frecuentemente se recurre para la determinación de metales pesados en muestras medioambientales, como polvo atmosférico, aguas o residuos sólidos, a la utilización de la fluorescencia de Rayos X o a la medida, mediante la utilización de partículas aceleradas, que puede ser la Fluorescencia de rayos X inducida por Protones (PIXE), muy útil en estudios de polvo atmosférico y residuos

sólidos. (Rouessac & Rouessac, 2004)

Técnicas que proporcionan medidas muy sensibles y con la ventaja de ser no destructivas, sin embargo, por utilizar los electrones internos de los átomos no diferencian estados de oxidación.

#### *c. Técnicas moleculares*

Las técnicas moleculares tan populares, en la década de los sesenta, para la determinación colorimétrica de metales mediante la formación de complejos coloreados, que se habían abandonado, están resurgiendo, debido a la disposición de espectrofotómetros portátiles o Kits fácilmente transportables, para la realización de análisis in situ, especialmente en análisis de aguas y a la fabricación de tiras reactivas para diferentes elementos, semejantes al súper conocido papel de tornasol para la medida del pH. (Smith, 2008)

Todas las determinaciones basadas en este sistema conjugan la reactividad de los diferentes iones frente a reactivos generales, la formación de complejos con reactivos secuestrantes para la eliminación de posibles interferentes, con la reacción del compuesto generador del color con un reactivo orgánico formador de un complejo estable y proporcionando un compuesto coloreado intenso, que posibilite la detección a niveles de ppm.

Tampoco conviene olvidar que muchos de los complejos formados por la estructura molecular presentan una seria opción hacia la fluorescencia molecular, provocada por la excitación de una radiación en el ultravioleta, lo que proporcionará un método muy sensible en la determinación del elemento. (Fifield & Haines, 1995). Los métodos colorimétricos son de especial aplicación para la determinación de especies aniónicas basados, la mayoría de las veces, en reacciones redox previas.

#### *d. Técnicas electroquímicas*

Se entiende por técnicas electroquímicas aquellas que utilizan el intercambio de electrones en la superficie de un electrodo para provocar una reacción redox, midiendo la intensidad de corriente al potencial de descarga, o el propio potencial de equilibrio. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

Las técnicas electroquímicas se pueden dividir en tres grandes grupos: potenciométricas, voltamétricas y culombimétricas. En análisis medioambiental son especialmente utilizadas las técnicas potenciométricas y voltamétricas, no solo en medidas en laboratorio; sino como base para la fabricación de sensores



electroquímicos y en medidas online. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

Las técnicas potenciométricas son la base de todos los electrodos selectivos y están basadas en la medida del potencial de equilibrio de una reacción redox o potencial de membrana para los electrodos selectivos (ISE), o los electrodos de campo (ISFET) y relacionándolo, a través de la ecuación de Nernst, con la concentración o actividad de la especie medida. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

Las técnicas voltamétricas están basadas en la provocación de la reacción de reducción u oxidación de la especie electroactiva, mediante la aplicación de un potencial y midiendo la intensidad de corriente generada. En las técnicas voltamétricas la forma de aplicar el potencial y cómo se realiza la medida de la intensidad, indica cuál es la técnica utilizada. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

En una reacción provocada en un electrodo, la corriente medida es la suma de la intensidad farádica y la intensidad de carga; por ello la forma de medir la intensidad siempre va dirigida hacia la minimización de la corriente de carga, y relacionar la intensidad medida con la concentración de la especie presente, a través de la ecuación de Cottrell, fijando para ello un tiempo definido para realizar dicha medida. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

Las técnicas voltamétricas se clasifican en función de cuál es la forma de aplicar el potencial al electrodo: voltametría de barrido lineal, voltametría normal de pulsos, voltametría diferencial de impulsos y voltametría de onda cuadrada. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

La medida de la intensidad siempre tiende a realizarse cuando la corriente de carga es cero o próxima a cero y al tiempo en el que exista una mayor intensidad farádica. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

En análisis ambiental, para la determinación de metales y compuestos orgánicos, se suele utilizar una técnica encaminada a la medida de ppms o ppbs mediante la acumulación de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, sea por la formación de una amalgama, en el electrodo de mercurio, constituida al provocar la reducción del metal en su superficie, por la formación de complejos adsorbidos en la superficie del electrodo, o por la formación de compuestos insolubles en el electrodo. Para compuestos orgánicos, también se consigue una acumulación mediante adsorción o a

través de una reacción química en un modificador de la superficie del electrodo, la respuesta del electrodo es seguida por la oxidación-reducción posterior de las especies acumuladas, lo que da lugar a las conocidas técnicas de Stripping, registrando las correspondientes curvas, intensidad potencial o potencial –tiempo. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010) (Lee, 2003)

Las técnicas electroquímicas son muy utilizadas en estudios de especiación de metales pesados, pues al tratarse de técnicas que relacionan el potencial al que se producen las reacciones redox, se está trabajando con energías libres de formación de especies. (Pingarrón Carrazón & Sánchez Batanero, 2010)

#### **Determinación de especies aniónicas**

La determinación de aniones se suele realizar utilizando cualquiera de las siguientes técnicas: potencimetría con electrodos selectivos, cromatografía iónica, electroforesis capilar.

La utilización de electrodos selectivos está muy extendida para la determinación de aniones como Fluoruro, Carbonato, Sulfuro, Cloruro Cianuro y especialmente para los gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, y CNH, sin embargo adolecen de una cierta falta de sensibilidad, puesto que concentraciones inferiores a 10-5 prácticamente no se detectan. (Lee, 2003)

La cromatografía iónica ha sido la técnica más utilizada en los últimos tiempos para la determinación de especies aniónicas, especialmente en aguas, con límites de determinación que están en el rango de las ppm o incluso ppb; así se determinan conjuntamente, con suma facilidad, aniones como Perclorato, sulfato, nitrato, nitrito, cloruro, bromuro, carbonato y otros aniones de tipo orgánico. (Dean, 2007)

Actualmente la determinación de aniones se está realizando de modo más sencillo y de forma selectiva mediante la electroforesis capilar. Técnica basada en la aplicación a dos electrodos de platino, colocados en una disolución tampón, en los extremos de un capilar de sílice, un voltaje de 20-30 KV, con lo que se provoca la movilidad de los aniones hacia el polo positivo y ordenándose en función de su relación carga radio. Mediante la electroforesis capilar es posible la determinación completa, en unos pocos minutos, de los aniones presentes en una muestra líquida. (Berkelman & Stenstedt, sf)

La electroforesis capilar es una técnica muy útil en análisis medioambientales pues, es posible ordenar la

movilidad de aniones, especies neutras y catiónicas, por la aplicación de un potencial y en función de su carga y tamaño. (Smith, 2008). La utilización de detectores universales o selectivos posibilitará una metodología de muy fácil utilización, y de gran eficacia, en determinaciones medioambientales.

**Determinación de compuestos orgánicos de interés medioambiental**

El análisis de compuestos orgánicos en muestras medioambientales es, por lo general, un análisis muy variado, que va de muy sencillo, a muy complicado; puesto que, la casuística es muy variada y las necesidades también lo son.

El análisis de compuestos orgánicos, en cuanto a la elección de la técnica adecuada, generalmente está muy relacionado con la naturaleza de la muestra, la sensibilidad requerida y la rapidez con que se debe realizar.

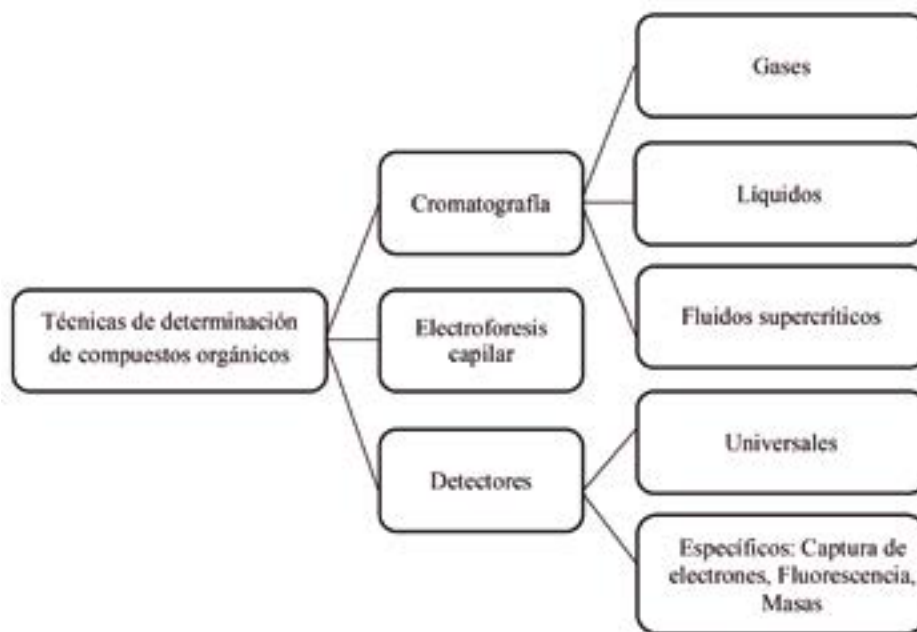
Como norma general, y antes de programar la metodología analítica a utilizar, se debe tener presente las propiedades físico-químicas del compuesto, conociendo su temperatura de ebullición, su solubilidad, polaridad, propiedades espectroscópicas, propiedades redox, y su espectro de Masas principalmente. (Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2007)

La determinación de compuestos orgánicos en

una muestra medioambiental no se limita únicamente a un compuesto o en estado prácticamente puro, sino que generalmente es una mezcla de compuestos, o de compuestos y sus metabolitos generados, por distintas reacciones, a partir del compuesto madre. Por ello casi siempre, por no decir siempre, hay que recurrir a la utilización de una técnica de separación de compuestos previa a la determinación, por lo que siempre se piensa en la utilización de una Cromatografía acoplada a la técnica de detección apropiada, atendiendo a las propiedades de los compuestos y su nivel de concentración. (Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2007)

También, de manera frecuente, las muestras medioambientales requieren una etapa previa de purificación y preconcentración, mediante sistemas de extracción, cambio iónico, o nuevas técnicas de extracción en fase sólida, tanto en escala macro como micro. Las técnicas cromatográficas tienen la ventaja de permitir el acoplamiento de una técnica de separación muy eficaz en continuo, con técnicas de detección sensibles y universales o selectivas, según las necesidades del análisis a realizar.

En el esquema de la Figura 4, se incluye un resumen de los posibles acoplamientos cromatográficos, con los detectores más comunes, en análisis medioambientales



**Figura 4. Técnicas de determinación de compuestos orgánicos**  
Elaborado por los autores

La elección de la técnica cromatográfica debe realizarse teniendo en cuenta la polaridad y la temperatura de ebullición de las sustancias a separar. Así, en la Figura 4 se resume el camino apropiado para una correcta elección de la técnica cromatográfica a utilizar. (Wilson, 2015)

La eficacia de un análisis cromatográfico depende, de manera fundamental, de la correcta elección de la columna y la fase móvil. La columna se elige en función de la posible interacción entre las sustancias a separar y la fase estacionaria, es decir, del mecanismo de interacción entre el soluto con la fase móvil y la fase estacionaria a utilizar. Así, se debe tener presente si el mecanismo ideal es adsorción, reparto, por fases enlazadas, cambio iónico, formación previa de pares iónicos, exclusión o afinidad, que unido a la elección de fases polares,

semipolares o apolares, proporcionará una correcta separación de los diferentes compuestos o especies, para posteriormente utilizar cualquiera de los detectores adecuados. (Winefordner, 2003)

La elección del detector acoplado al sistema cromatográfico siempre se debe realizar en función de la sensibilidad necesaria y teniendo presentes las propiedades de los compuestos, lo que marcará la selectividad de este detector para ése tipo o familia de compuestos. (Hernández-Hernández & González Pérez, 2002) (Harvey, 2000)

En la Tabla 5 se incluyen los detectores más utilizados en cromatografía de gases y en cromatografía Líquida, para la cromatografía de fluidos supercríticos se utilizan los de gases como líquidos.

**Tabla 5. Detectores cromatográficos**

Cromatografía de Gases		Cromatografía líquida	
Detector	Límite de detección aprox	Detector	Límite de detección
Conductividad Térmica ( No Dest)	400 pg/ml	Índice de Refracción (No Destr)	µg
Ionización de Llama (Dest)	2pg	Ultravioleta Visible (No Des)	µg
Ionización de Llama N-P (Dest)	100fg para N-P	Fluorescencia Molecular (No Des)	Ng
Captura Electrónica (No Dest)	<1pg	Electroquímico-Amperométrico (No D)	Ng
Fotometría de Llama (Dest)	<1pg para Py <10pg paraS	Electroquímico –Culombimétrico (D)	Ng
Quimioluminiscencia para S(Dest)	100 fg	Masas (Destructivo)	µg
IR con FT(No Dest)	200pg a 40ng	IRFT	Mg
Masas (Dest)	24fg a 100 pg		

Elaborado por los autores a partir de Hernández-Hernández & González Pérez (2002)

En química medioambiental es corriente, actualmente, acoplar un detector de masas generador de los iones por impacto electrónico, con un espectrómetro de masas de ionización química, colocar en medio de dos detectores de masas una trampa de iones, para después introducirlo en otro detector de masas y refinar el análisis de este Ion o grupo de iones, es decir, existen múltiples combinaciones para poder refinar un análisis y prácticamente hacer inapelables los resultados obtenidos; aspecto este, importantísimo en estudios medioambientales tanto con fines de recuperación, como desde una perspectiva administrativa. (Kettrup, 2002)

Las combinaciones más frecuentes en espectrometría de masas con la cromatografía o

técnicas como desorción térmica o ablación láser previa, son: masas-masas-masas; masas-masas-tiempo de vuelo; masas-ion trap-masas; ESI-ion trap-ion mobility-TOFMS. (Scott, 1997)

**2.4 Sensores**

En los últimos años las necesidades medioambientales han propiciado obtener respuestas selectivas, y de modo continuo, para ciertos parámetros de interés medioambiental, por su incidencia en la sociedad. Ello lleva a la utilización de sistemas de respuesta continua y selectiva, colocados muchas veces en sitios inaccesibles, esto constituye lo que se conoce como sensores.

Se define como un sensor químico aquel

dispositivo que responde selectivamente a un analito particular, a través de una reacción química y que puede ser usado para la identificación y cuantificación de ese analito. (Cooper & Cass, 2010). Un sensor químico consta de dos partes o regiones; la que posee el dispositivo donde ocurre la reacción química y se produce una señal y la que contiene el transductor que responde a la señal y la traslada, para procesarla y medirla. (Janata, 2001)

Los sensores se pueden clasificar en dos categorías principales: Sensores Químicos y Biosensores, aunque la interfase entre ellos, en muchos casos es total, puesto que la mayoría de los biosensores utiliza las mismas propiedades que los sensores químicos, salvo que se utilizan en material biológico o usa una reacción enzimática como generadora de un producto medible. (Sadana & Neeti, 2011)

Los sensores químicos se pueden clasificar en varios grupos, de acuerdo al tipo de transductor que utilizan.

- **Ópticos:** hay una medida espectroscópica unida a la reacción química, siendo los principales los que utilizan medidas de Absorbancia, luminiscencia, o reflectancia. (Sadana & Neeti, 2011)
- **Electroquímicos:** utilizan bien la medida de un potencial (potenciométricos) o una intensidad de corriente (amperométricos o voltamétricos). (Sadana & Neeti, 2011)  
Dentro de los sensores potenciométricos se incluyen los que utilizan algún tipo de electrodo selectivo de iones ISE y los que utilizan la reacción selectiva unida a un semiconductor, formando un transistor de efecto campo ISFET. En esta categoría también pueden incluirse los sensores de gases basados en semiconductores y que la medida depende de la conductividad del semiconductor, aunque en ellos no hay ninguna reacción química o electroquímica para que se obtenga respuesta.
- **Sensibles a un cambio de Masa:** hacen uso del efecto piezoeléctrico. Responden cuando ocurre un cambio de masa en la superficie de un cristal piezoeléctrico, provocando un cambio en la frecuencia de oscilación, son muy utilizados en análisis de gases. (Sadana & Neeti, 2011)

- Sensibles al calor: basados en la medida del calor de reacción del analito, a través de termistor o un termómetro de platino. (Sadana & Neeti, 2011)
- **Biosensores;** sensor químico, cuya reacción fundamental tiene una especial afinidad a un analito, a través de un reactivo con actividad biológica antígeno anticuerpo, enzima substrato receptor hormona y que produce una señal de cualquier tipo de las señaladas para los sensores químicos, ópticas, electroquímicas, de masa o de calor. (Sadana & Neeti, 2011)

Las principales aplicaciones de los sensores en análisis medioambientales, se encuentran en el control de gases, medidas de pH de aguas naturales e industriales, determinación de pesticidas, etc.

## 2.5 Discusión de los resultados

En el trabajo presentado se describen los tipos de muestras medioambientales más importantes para analizar, gaseosas, líquidas y sólidas, así como los niveles de concentración normales en el caso del aire y los contaminantes orgánicos e inorgánicos. Con respecto a los contaminantes químicos en aguas potables, tanto orgánicos como inorgánicos, indicando siempre que en la mayoría de los casos es imprescindible especificar en qué forma química se encuentra el contaminante.

Con respecto a las muestras sólidas es necesario tener en cuenta su origen, minera, vegetal, biológico, etc., hay que considerar si el análisis es destructivo o no destructivo, si interesa la composición total o una de las partes o bien su composición superficial. En la mayoría de los casos es necesario, además de su disolución, emplear técnicas de separación.

También se analizan las necesidades analíticas en función de la sensibilidad, componentes. Mayoritario, minoritarios trazas, subtrazas.

Se hacen consideraciones de algunos tipos de muestras medioambientales indicando siempre que es necesario determinar cada sustancia o compuestos derivados, bien por reacción en el medio en el que se encuentra, por reacciones, es decir no solo hay que conocer la composición del producto de partida sino también los metabolitos originados.

En este aspecto se pone más interés en

compuestos habituales y tóxicos que se encuentran en el medioambiente, como son compuestos organometálicos, dioxinas, furanos, y algunos tipos de reacciones que están en el medio natural. Es necesario también realizar distinciones con respecto a las técnicas de medida en éste tipo de muestras, en continuo, analizadores de gases en continuo para contaminantes atmosféricos, aguas potables, fundamentalmente, y las medidas en el laboratorio que se las hacen en:

Determinación de metales por Técnicas atómicas como son la absorción atómica, en llama, cámara de grafito, vapor frío; emisión atómica y fluorescencia atómica.

Técnicas moleculares, técnicas electroquímicas como potenciométricas, voltamétricas y coulombimétricas.

Con respecto a la determinación de especies aniónicas de gran interés en el medioambiente, son destacables los electrodos selectivos, la cromatografía iónica y electroforesis capilar.

Para los compuestos orgánicos existen armas poderosas como son la cromatografía de gases y la de líquidos de la alta presión, también la electroforesis capilar, que permite la separación de los compuestos presentes en una muestra y su determinación en continuo. Estas técnicas utilizan detectores muy sensibles, en algunos casos específicos para un determinado grupo de compuestos y el acoplamiento con detector de masas permite saber la estructura de cada compuesto.

### III. CONCLUSIONES

En base a los resultados presentados en este trabajo se concluye que la Química Analítica tiene los recursos suficientes para dar respuesta a las necesidades de detección y cuantificación en contaminación tanto en gases, líquidos y sólidos, disponiendo de métodos de separación y cuantificación ópticos, eléctricos. También se disponen de sistemas automáticos de toma de muestra y cuantificación en muestras gaseosas y líquidas.

### IV. REFERENCIAS

Berkelman, T., & Stenstedt, T. (sf). 2-D *Electrophoresis using immobilized pH*

- gradient.Principles and Methods*. Amersham Biosciences.
- Broekaer, J. A. (2012). *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* (Third Edition ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Cazes, J. (2011). *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook* (Fourth Edition ed.). Marcel Dekker.
- Cooper, J., & Cass, T. (2004). *Biosensors. England: Oxford University Press*.
- Dean, J. A. (2007). *Lange's Handbook of Chemistry*. (Sixteenth Edition ed.). New York: McGraw Hill Inc.
- Eiceman, G. A., Gardea-Forresday, J., Dorman, F., Overton, E., Bhushan, A., & Dharmasena, H. (2006). Gas Chromatography. *Anal Chem.*, 78(11), 3985.
- Fifield, F., & Haines, P. (1995). *Environmental Analytical Chemistry*. Blacjje Academic.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. Boston, EEUU: McGraw Hill.
- Hernández-Hernández, L., & González Pérez, C. (2002). *Introducción al Análisis Instrumental*. Barcelona, España: Ariel Ciencia.
- Janata, J. (2001). Centennial Retrospective on Chemical Sensors. *Anal. Chem.*, 73, 151-153.
- Kettrup, A. (2002). *Analyses of Hazardous Substances in Air* (Vol. 6). (V. V. GmbH, Ed.) Deutsche Forschungsgemeinschaft.
- Lee, D. P. (2003). *Handbook of Residua Analytical Methods for Agrochemicals*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Pingarrón Carrazón, J. M., & Sánchez Batanero, P. (2010). *Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones. Síntesis*.
- Reeve, R. (2002). *Introduction to Environmental Analysis*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Rouessac, F., & Rouessac, A. (2004). *Chemical Analysis. Modern Instrumental Methods and Techniques*. New York: John Wiley & Sons.
- Sadana, A., & Neeti, S. (2011). *Handbook of Biosensors and Sensors Kinetics*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Schwarzenbach, P., Gschwend, P., & Imboden, D. (2007). *Environmental Organic Chemistry*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons.

- Scott, R. (1997). *Tandem Techniques*. New York: John Wiley & Sons.
- Smith, R.-K. (2008). *Guide to Environmental Analytical Methods*. 5th Edition. (R.-K. Smith, Ed.) Genium Publishing Corporation.
- Wilson, I. D. (2015). *Encyclopedia of Separation Science*. Academic Press.
- winefordner, J. (2003). *Chemical Analysis. A Serie of monographs on Analytical Chemistry and its applications* (Vol. 162). Wiley- Interscience.