

ÍNDICE

PREFACIO.....	23
1. RECOGIDA Y TRATAMIENTO DE MUESTRAS AMBIENTALES PARA SU ANÁLISIS.....	29
GUION-ESQUEMA	30
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS	30
1.1. CUANDO LA CIENCIA NO EXPLICA LA EVIDENCIA.....	32
1.2. RECOGIDA DE MUESTRAS	33
1.2.1. Estrategias de muestreo	37
1.2.1.1. <i>Muestreo no probabilístico</i>	38
1.2.1.2. <i>Muestreo probabilístico aleatorio</i>	40
1.2.1.3. <i>Muestreo probabilístico sistemático</i>	41
1.2.1.4. <i>Muestreo estratificado</i>	44
1.2.1.5. <i>Muestras compuestas</i>	46
1.2.1.6. <i>Muestreo continuo</i>	47

1.2.2. Instrumental y procedimientos para la recogida de muestras	48
1.2.2.1. <i>Muestras líquidas</i>	48
1.2.2.2. <i>Suelos</i>	51
1.2.2.3. <i>Aire</i>	53
1.2.2.4. <i>Muestras animales y vegetales</i>	55
1.3. ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE	55
1.4. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ANÁLISIS.....	59
1.4.1. Tratamientos físicos previos	59
1.4.1.1. <i>Secado</i>	60
1.4.1.2. <i>Trituración y homogeneización</i>	61
1.4.1.3. <i>Reducción de tamaño</i>	61
1.4.2. Tratamientos fisicoquímicos.....	62
1.4.2.1. <i>Extracción de especies orgánicas</i>	63
Muestras líquidas	63
Muestras sólidas	67
1.4.2.2. <i>Disolución de especies inorgánicas</i>	69
1.4.2.3. <i>Concentración</i>	71
LECTURAS RECOMENDADAS	73
WEBS.....	73
PALABRAS CLAVE.....	75
ACTIVIDADES	76
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	77
2. QUIMIOMETRÍA	81
GUION-ESQUEMA	82
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	83
2.1. LA IMPORTANCIA DE MEDIR BIEN	85
2.2. UNIDADES DE MEDIDA	86
2.3. ERRORES.....	87
2.3.1. Errores de escala	88
2.3.2. Errores sistemáticos	88
2.3.3. Errores aleatorios.....	89
2.4. CIFRAS SIGNIFICATIVAS Y REDONDEO	90
2.4.1. Cifras significativas	90
2.4.2. Errores de operaciones matemáticas	90
2.4.3. Redondeo	91

2.5. EXACTITUD Y PRECISIÓN	92
2.5.1. Las medidas precisas no tienen por qué ser exactas	92
2.5.2. Desviación típica	93
2.6. DISTRIBUCIÓN DE ERRORES	95
2.6.1. Distribución gaussiana.....	96
2.6.2. Distribución log-normal.....	98
2.7. CONFIANZA Y SIGNIFICACIÓN	99
2.7.1. Pruebas de significación	100
2.7.2. Límites de detección	102
2.7.3. Desestimación de datos.....	102
2.7.4. Gráficos de control	103
2.7.5. Número de muestras	104
2.8. REGRESIÓN LINEAL Y CALIBRACIÓN	104
2.8.1. Calibración.....	105
2.8.2. Correlación	107
2.8.3. Barras de error	108
2.8.4. Cálculo de concentraciones	109
2.8.4.1. Método de la adición de patrones	110
2.8.4.2. Método del patrón interno	112
2.8.4.3. Falta de linealidad.....	113
2.9. BUENA PRÁCTICA EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS	114
2.10. MÉTODOS INSTRUMENTALES FRENTE A MÉTODOS CLÁSICOS	116
2.10.1. Análisis cualitativo y cuantitativo clásicos	116
2.10.2. Técnicas y métodos instrumentales	118
LECTURAS RECOMENDADAS	120
WEBS.....	120
PALABRAS CLAVE.....	121
ACTIVIDADES	122
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	122
3. ESPECTROSCOPIA ATÓMICA	125
GUION-ESQUEMA	126
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	127
3.1. METALES PESADOS, METALES QUE NOS PESAN	129
3.2. ESPECTROS	130

3.2.1. Espectro continuo, de emisión y de absorción.....	132
3.2.2. El helio.....	134
3.2.3. Espectroscopía.....	134
3.3. RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS.....	135
3.4. EXPLICACIÓN FISCOQUÍMICA DEL ESPECTRO ATÓMICO.....	138
3.4.1. Población de los estados energéticos.....	141
3.4.2. Espectroscopías de emisión, absorción y fluorescencia.....	141
3.4.3. Espectros gráficos.....	143
3.4.4. Anchura de los picos del espectro.....	145
3.5. CÓMO SE OBTIENEN LOS ESPECTROS EN EL LABORATORIO.....	145
3.5.1. Atomización.....	146
3.5.1.1. <i>Llama</i>	146
3.5.1.2. <i>Horno de grafito</i>	147
3.5.1.3. <i>Métodos específicos en absorción: generación de hidruros y vapor de Hg</i>	147
3.5.1.4. <i>Plasma</i>	148
3.5.1.5. <i>Arco y chispa eléctrica</i>	149
3.5.1.6. <i>Lámpara de descarga luminiscente</i>	149
3.5.1.7. <i>Métodos de atomización de muestras pequeñas y muestras con trazas</i>	150
3.5.2. Excitación.....	150
3.5.2.1. <i>Lámpara de cátodo hueco</i>	151
3.5.2.2. <i>Lámparas de radiación continua</i>	152
3.5.2.3. <i>Láseres y lámparas de descarga sin electrodos</i>	152
3.5.3. Selección de fotones.....	152
3.5.3.1. <i>Monocromador</i>	154
3.5.3.2. <i>Policromador</i>	154
3.5.4. Detección.....	155
3.5.5. Instrumentos para espectroscopía atómica.....	155
3.6. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO.....	157
3.6.1. En emisión y fluorescencia.....	157
3.6.2. En absorción. Transmitancia y absorbancia. Ley de Beer.....	157
3.6.3. Falta de linealidad.....	159
3.6.4. Interferencias.....	160
3.6.4.1. <i>Interferencias espectrales</i>	160
Superposición de picos.....	160
Fondo continuo y bandas.....	161
3.6.4.2. <i>Interferencias químicas</i>	163
Iones.....	163
Moléculas estables.....	164
Volatilidad.....	165
3.7. COMPARACIÓN DE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA.....	166

3.7.1. ¿Emisión, absorción o fluorescencia?.....	166
3.7.2. ¿Llama, plasma, horno...?	168
3.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	168
LECTURAS RECOMENDADAS	171
WEBS.....	171
PALABRAS CLAVE.....	172
ACTIVIDADES	173
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	173
4. FLUORESCENCIA, ABSORCIÓN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	175
GUION-ESQUEMA	176
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	177
4.1. UNOS RAYOS INQUIETANTES	178
4.2. CÓMO SE GENERAN LOS RAYOS X.....	179
4.2.1. Capas y subcapas electrónicas	179
4.2.2. Expulsión de electrones y reocupación de las vacantes	181
4.2.3. Radiación de líneas y radiación continua.....	182
4.3. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA Y ABSORCIÓN DE RAYOS X.....	184
4.3.1. Fluorescencia de rayos X.....	184
4.3.2. Absorción de rayos X	185
4.3.3. Estructura fina del espectro de absorción	187
4.4. ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA ABSORCIÓN Y LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	188
4.4.1. Instrumentos en espectroscopía de rayos X	189
4.4.1.1. Fuentes	189
4.4.1.2. Selección de fotones	190
4.4.1.3. Detectores	191
4.4.1.4. Instrumentos dispersores de longitudes de onda y de energía.....	192
4.4.2. Preparación de la muestra	193
4.4.2.1. En fluorescencia.....	193
4.4.2.2. En absorción	195
4.5. CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X ...	195
4.5.1. En absorción: ley de Beer	196
4.5.2. En fluorescencia.....	197
4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	198

4.6.1. Patrones de difracción.....	199
4.6.2. Difracción por un cristal	200
4.6.3. Difracción por polvo microcristalino.....	201
4.6.4. Ley de Bragg de la difracción.....	202
4.7. ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X	204
4.7.1. El espectro de difracción de rayos X	204
4.7.2. Análisis cualitativo y cuantitativo mediante difracción de rayos X.....	207
4.7.3. Los monocromadores es espectroscopía de fluorescencia de rayos X.....	209
4.8. TÉCNICAS RELACIONADAS	210
4.8.1. Espectroscopía de electrones	210
4.8.1.1. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>	210
4.8.1.2. <i>Espectroscopía Auger</i>	211
4.8.2. Microscopía de barrido con electrones	211
4.8.3. Otras técnicas de difracción	213
4.9. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	213
LECTURAS RECOMENDADAS	216
WEBS.....	216
PALABRAS CLAVE.....	217
ACTIVIDADES	218
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	218
5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE Y DE LUMINISCENCIA	221
GUION-ESQUEMA	222
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	223
5.1. CUANDO LOS ANÁLISIS QUÍMICOS PRESENTAN BUEN COLOR	225
5.2. MOLÉCULAS Y ESTADOS DE ENERGÍA MOLECULAR.....	227
5.2.1. Cómo se forma una molécula	228
5.2.2. Estados de energía molecular	230
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.....	231
5.3.1. Ley de Beer.....	232
5.3.2. El espectro de absorción UV-visible.....	232
5.3.3. Cromóforos y auxóchromos.....	235
5.3.4. Especies que pueden ser estudiadas por absorción UV-visible.....	237
5.4. CÓMO SE APLICA LA ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	239

5.4.1. El espectrómetro UV-visible	240
5.4.2. Fuentes y detectores.....	241
5.4.3. Fotómetros, espectrofotómetros y colorímetros.....	242
5.5. ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CUALITATIVO POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	243
5.5.1. Espectrometría de derivadas y ajuste de curvas.....	245
5.5.2. Análisis cuantitativo. Aditividad de absorbancias	247
5.5.3. Efectos de matriz y otras fuentes de error.....	248
5.5.4. Determinación de especies no absorbentes.....	250
5.5.5. Valoraciones fotométricas	250
5.6. ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA.....	251
5.6.1. Espectros de emisión y excitación fotoluminiscente	253
5.6.2. Especies fluorescentes y fosforescentes. <i>Quenching</i>	254
5.6.3. Fluorímetros y fosforímetros	256
5.6.4. Análisis químico por fotoluminiscencia	257
5.6.4.1. <i>Análisis cuantitativo</i>	258
5.6.4.2. <i>Análisis cualitativo</i>	259
5.6.5. Quimioluminiscencia	259
5.7. TÉCNICAS RELACIONADAS	260
5.7.1. Turbidimetría y nefelometría	260
5.7.2. Refractometría	261
5.7.3. Espectrometría fotoacústica.....	261
5.7.4. Análisis inmunoquímico con detección espectrométrica.....	262
5.7.5. Sensores ópticos.....	262
5.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	264
LECTURAS RECOMENDADAS	268
WEBS.....	268
PALABRAS CLAVE.....	270
ACTIVIDADES	271
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	271
6. ESPECTROSCOPIAS INFRARROJA Y RAMAN	275
GUION-ESQUEMA	276
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	276
6.1. DIME CÓMO VIBRAS Y TE DIRÉ QUIÉN ERES.....	279

6.2. MOVIMIENTOS VIBRATORIOS Y FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	280
6.2.1. Dipolos eléctricos	282
6.2.2. Estados de vibración y espectro IR.....	284
6.2.3. Anchura de bandas en el espectro IR de sólidos, líquidos y gases.....	285
6.2.4. Especies que se estudian por espectroscopía IR	288
6.3. INSTRUMENTAL, PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y REGISTRO DEL ESPECTRO IR.....	289
6.3.1. Fuentes.....	291
6.3.2. Detectores	291
6.3.3. Preparación de la muestra.....	292
6.3.3.1. <i>Sólidos</i>	292
6.3.3.2. <i>Líquidos</i>	293
6.3.3.3. <i>Gases</i>	294
6.3.4. Obtención del espectro	294
6.4. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO IR Y APLICACIONES	295
6.4.1. Identificación de especies por espectroscopía IR	295
6.4.2. Análisis cuantitativo	298
6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN	300
6.5.1. Diferencias entre los espectros IR y Raman	302
6.5.2. Espectrómetros Raman y preparación de la muestra	304
6.5.3. Análisis cualitativo y cuantitativo por espectroscopía Raman.....	305
6.6. OTRAS TÉCNICAS VIBRACIONALES	306
6.6.1. Espectroscopía en el IR próximo	307
6.6.2. Espectroscopía IR de reflexión	308
6.6.3. Microscopías IR y Raman.....	308
6.6.4. Espectroscopías de efecto Raman intensificado	309
6.6.4.1. <i>Resonancia Raman</i>	309
6.6.4.2. <i>Espectroscopía Raman intensificada por superficies (SERS)</i>	310
6.7. UNA TÉCNICA RELACIONADA: ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS.....	310
6.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	311
LECTURAS RECOMENDADAS	315
WEBS.....	315
PALABRAS CLAVE.....	316
ACTIVIDADES	317
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	317

7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	321
GUION-ESQUEMA	322
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	323
7.1. IMÁGENES DE IMANES.....	325
7.2. TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS NUCLEARES.....	326
7.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	328
7.2.2. Espectro de RMN de líneas anchas.....	329
7.3. CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO DE RMN.....	330
7.3.1. Apantallamiento y desapantallamiento	331
7.3.1.1. Núcleos magnéticamente equivalentes.....	334
7.3.2. Desplazamiento químico.....	336
7.3.3. Acoplamiento de espines	337
7.3.3.1. Multiplicidad de las señales. Regla de $n+1$	340
7.3.3.2. Constante de acoplamiento	340
7.3.4. Tiempos de relajación.....	341
7.3.5. Interpretación del espectro de RMN- ¹ H.....	342
7.3.5.1. Un ejemplo de interpretación.....	344
7.3.6. Espectroscopía de RMN- ¹³ C.....	346
7.3.6.1. Intensificación de la señal del ¹³ C.....	347
7.3.7. Espectroscopía de RMN de otros núcleos	347
7.3.8. Espectroscopía de RMN multidimensional.....	348
7.4. EN EL LABORATORIO DE RMN.....	349
7.4.1. Preparación de la muestra.....	349
7.4.1.1. Líquidos y disoluciones.....	349
7.4.1.2. Sólidos y gases	351
7.4.2. El espectrómetro de RMN	352
7.4.2.1. Instrumentos de RMN con transformada de Fourier	353
7.4.2.2. Instrumentos de RMN en el dominio del tiempo y relaxómetros.....	354
7.5. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO POR RMN.....	355
7.6. UNA TÉCNICA RELACIONADA: LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	357
7.7. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	358
7.7.1. RMN de campo terrestre.....	359
7.7.2. Magnetometría.....	360
LECTURAS RECOMENDADAS	361
WEBS.....	361

PALABRAS CLAVE.....	362
ACTIVIDADES	363
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	363
8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	367
GUION-ESQUEMA	368
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	368
8.1. EN EL MISMO LUGAR, PERO DISTINTOS.....	371
8.2. DEFLEXIÓN DE PARTÍCULAS CARGADAS EN UN CAMPO MAGNÉTICO..	373
8.3. ESPECTRÓMETROS DE MASAS.....	374
8.3.1. Producción de iones.....	374
8.3.1.1. <i>En espectrometría molecular de masas</i>	375
Métodos de volatilización	375
Métodos de desorción	376
8.3.1.2. <i>En espectrometría atómica de masas</i>	378
8.3.2. Analizadores de masas.....	379
8.3.2.1. <i>Cuadrupolo</i>	379
8.3.2.2. <i>Trampa de iones</i>	380
8.3.2.3. <i>Analizador de tiempo de vuelo</i>	380
8.3.2.4. <i>Analizadores de sector magnético y de doble enfoque</i>	381
8.3.2.5. <i>Analizador de transformada de Fourier</i>	381
8.3.3. Detectores	382
8.4. ESPECTROMETRÍA ATÓMICA DE MASAS	383
8.4.1. Interferencias	383
8.4.2. Análisis cuantitativo	384
8.4.2.1. <i>El método de la dilución isotópica</i>	385
8.5. ESPECTROMETRÍA MOLECULAR DE MASAS	386
8.5.1. Interpretación de los espectros moleculares de masas	386
8.5.1.1. <i>Reglas empíricas</i>	387
8.5.1.2. <i>Ejemplos de interpretación</i>	388
8.5.1.3. <i>Otra ayuda para la interpretación: relaciones isotópicas</i>	389
8.5.1.4. <i>Más reglas específicas</i>	391
8.5.1.5. <i>Interpretación de espectros de mezclas</i>	391
8.5.2. Análisis cuantitativo	391
8.6. ANÁLISIS DE SUPERFICIES POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	392
8.7. SENSORES DE MASAS.....	393

8.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	393
LECTURAS RECOMENDADAS	395
WEBS.....	395
PALABRAS CLAVE.....	396
ACTIVIDADES	397
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	397
9. POTENCIOMETRÍA.....	399
GUION-ESQUEMA	400
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	400
9.1. ¿POR QUÉ SE AGOTA UNA BATERÍA?.....	402
9.2. REACCIONES QUÍMICAS DE INTERCAMBIO DE ELECTRONES	403
9.2.1. Potencial de reducción.....	404
9.2.2. Reacciones redox.....	405
9.2.3. Pilas electroquímicas	406
9.2.4. Potencial de una pila electroquímica	408
9.2.5. Ecuación de Nernst	409
9.2.6. Pilas de concentración	411
9.3. ELECTRODOS	411
9.3.1. Electrodos de referencia.....	412
9.3.1.1. <i>Electrodo normal de hidrógeno</i>	412
9.3.1.2. <i>Electrodo de calomelanos</i>	414
9.3.1.3. <i>Electrodo de Ag/AgCl</i>	415
9.3.1.4. <i>Electrodos de referencia compactos</i>	416
9.3.2. Electrodos indicadores.....	416
9.3.2.1. <i>Electrodos de primera, segunda y tercera clase</i>	417
Determinación de un catión con un electrodo del mismo elemento.....	417
Determinación de un anión que forma un compuesto estable con el electrodo.....	418
Determinación de la relación de concentraciones de un par redox	418
9.3.2.2. <i>Sensores potenciométricos</i>	419
Electrodos de membrana	419
Electrodo de membrana de vidrio para medidas de pH.....	421
Transistores de efecto de campo	423
Sensores potenciométricos de moléculas	424
9.4. CUANTIFICACIÓN EN POTENCIOMETRÍA	424
9.4.1. Valoraciones potenciométricas	426
9.5. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	428

LECTURAS RECOMENDADAS	430
WEBS.....	430
PALABRAS CLAVE.....	431
ACTIVIDADES	432
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	433
10. TÉCNICAS DE CORRIENTE ELÉCTRICA.....	435
GUION-ESQUEMA	436
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	436
10.1. EL MEJOR AÑO EN LA VIDA DE UN CIENTÍFICO	438
10.2. ELECTROLISIS Y RELACIÓN ENTRE INTENSIDAD Y POTENCIAL	439
10.2.1. Caída óhmica y sobrepotencial	441
10.2.2. Relación entre intensidad y potencial	442
10.3. ELECTROGRAVIMETRÍA Y CULOMBIMETRÍA	444
10.3.1. Electrogravimetría	444
10.3.1.1. <i>Electrogravimetría galvanostática</i>	445
10.3.1.2. <i>Electrogravimetría potencioestática</i>	446
10.3.2. Culombimetría	447
10.3.2.1. <i>Culombimetría potencioestática</i>	448
10.3.2.2. <i>Valoración culombimétrica</i>	448
10.4. VOLTAMPEROMETRÍA.....	449
10.4.1. Voltamperometría de barrido lineal	450
10.4.1.1. <i>El instrumento y la técnica</i>	452
10.4.2. Voltamperometría cíclica.....	453
10.4.3. Polarografía	455
10.4.4. Voltamperometría de pulsos	457
10.4.4.1. <i>Voltamperometría diferencial de pulsos</i>	457
10.4.4.2. <i>Voltamperometría de onda cuadrada</i>	458
10.4.4.3. <i>Voltamperometría de redisolución</i>	459
10.4.5. Aplicaciones de la voltamperometría.....	461
10.4.6. Sensores voltamperométricos	461
10.5. CONDUCTIMETRÍA	462
10.5.1. Conductividad molar y conductividad equivalente.....	464
10.5.2. La técnica conductimétrica	466
10.5.3. Sensores conductimétricos.....	467
10.5.4. Aplicaciones de la conductimetría	468
10.5.5. Valoraciones conductimétricas	468

10.6. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	469
10.6.1. Conductimetría de suelos.....	471
LECTURAS RECOMENDADAS	474
WEBS.....	474
PALABRAS CLAVE.....	475
ACTIVIDADES	476
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	476
11. TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS Y TÉRMICAS Y MÉTODOS AUTOMÁTICOS.....	479
GUION-ESQUEMA	480
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	480
TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS	483
11.1. TRÁGICOS ERRORES HUMANOS.....	483
11.2. ESPECTROMETRÍAS ALFA, BETA Y GAMMA	485
11.2.1. Rayos y partículas.....	486
11.2.2. Formas de desintegración	486
11.2.3. Espectros de partículas α y β y de rayos γ	487
11.2.4. Detectores	489
11.2.5. Preparación de la muestra y análisis cuantitativo	491
11.3. ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA.....	492
11.4. DILUCIÓN ISOTÓPICA EN RADIOQUÍMICA	495
11.5. APLICACIONES AMBIENTALES DE LAS TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS ...	495
11.5.1. Técnicas especiales.....	496
TÉCNICAS TÉRMICAS.....	497
11.6. CALOR NO ES LO MISMO QUE TEMPERATURA.....	497
11.7. TERMOGRAVIMETRÍA	497
11.7.1. El termogravímetro.....	499
11.8. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	500
11.8.1. El analizador térmico diferencial.....	503

11.9. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	503
11.9.1. El calorímetro diferencial de barrido	505
11.10. OTRAS TÉCNICAS TÉRMICAS	505
11.11. APLICACIONES AMBIENTALES DE LAS TÉCNICAS TÉRMICAS.....	505
MÉTODOS AUTOMÁTICOS	506
11.12. ROBOTS EN EL LABORATORIO	506
11.13. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS DISCONTINUOS.....	507
11.13.1. Analizadores automáticos discontinuos de C, H, N, O y S.....	508
11.14. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS CONTINUOS	509
11.14.1. Métodos cinéticos de análisis	511
11.15. APLICACIONES AMBIENTALES DE LOS MÉTODOS AUTOMÁTICOS.....	512
11.15.1. Tiras reactivas.....	514
LECTURAS RECOMENDADAS	516
WEBS.....	516
PALABRAS CLAVE.....	517
ACTIVIDADES	518
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	518
12. TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.....	521
GUION-ESQUEMA	522
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	523
12.1. DIVIDE Y VENCERÁS.....	525
12.2. DISTRIBUCIÓN DE UNA ESPECIE QUÍMICA ENTRE DOS FASES.....	526
12.2.1. Obtención de un cromatograma	527
12.2.2. Eficacia de la separación cromatográfica.....	530
12.2.3. Tipos de cromatografía	532
12.2.4. Detectores cromatográficos	532
12.2.5. Análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía	533
12.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES	534
12.3.1. Columnas de cromatografía de gases.....	534
12.3.2. Introducción de la muestra.....	536
12.3.3. Detectores en cromatografía de gases.....	537

12.3.4. Acoplamiento con otras técnicas.....	539
12.3.5. Aplicaciones de la cromatografía de gases	540
12.3.6. Cromatografía gas-sólido.....	541
12.4. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.....	541
12.4.1. Instrumentos	542
12.4.2. Columnas de cromatografía de líquidos	543
12.4.3. Detectores en cromatografía de líquidos.....	544
12.4.4. Tipos de cromatografía de líquidos.....	545
12.4.4.1. De reparto.....	545
12.4.4.2. De adsorción.....	546
12.4.4.3. De intercambio iónico.....	547
12.4.4.4. De exclusión por tamaño	548
12.4.5. Cromatografía en capa fina.....	549
12.4.5.1. Análisis químico por cromatografía en capa fina.....	550
12.5. CROMATOGRAFÍA MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	551
12.6. ELECTROCROMATOGRAFÍA CAPILAR.....	553
12.7. TÉCNICAS RELACIONADAS: ELECTROFORESIS CAPILAR	554
12.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	555
LECTURAS RECOMENDADAS	559
WEBS.....	559
PALABRAS CLAVE.....	560
ACTIVIDADES	561
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	562
SOLUCIONES DE LOS EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN Y COMENTARIOS A LAS ACTIVIDADES	565
GLOSARIO	587
BIBLIOGRAFÍA.....	597

TEMA 11

TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS Y TÉRMICAS Y MÉTODOS AUTOMÁTICOS

GUIÓN-ESQUEMA

Técnicas radioquímicas

- Espectrometrías de partículas α y β y de rayos γ
 - partículas y rayos*
 - detectores*
 - preparación de la muestra y análisis cuantitativo*
- Activación neutrónica
 - radiactividad natural y radiactividad inducida*
- Dilución isotópica
- Aplicaciones ambientales de las técnicas radioquímicas
 - técnicas especiales*

Técnicas térmicas

- Diferencia entre calor y temperatura
- Termogravimetría
- Análisis térmico diferencial
- Calorimetría diferencial de barrido
- Otras técnicas térmicas
 - valoración termométrica*
 - entalpimetría de inyección directa*
- Aplicaciones ambientales

Analizadores automáticos

- Analizadores automáticos discontinuos
 - analizadores automáticos de C, H, N, O y S*
 - tiras reactivas multicapa*
- Analizadores automáticos continuos
 - de flujo segmentado*
 - de inyección en flujo continuo*
 - métodos cinéticos de análisis*
- Aplicaciones ambientales

INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS

No es necesario subrayar la importancia de detectar la presencia de especies radiactivas en el medio ambiente y medir su concentración. Los núcleos de algunos isótopos de ciertos elementos químicos son inestables y se desintegran al cabo de cierto tiempo transformándose en otros núcleos y emitiendo partículas o rayos muy energéticos (radiactividad). Estos procesos originan especies y radiaciones de energía características de cada tipo de núcleo, lo que permite su utilización con fines analíticos. Pero

además, mediante *radiactividad inducida* se puede determinar la presencia de algunos núcleos no radiactivos. En conjunto forman las denominadas técnicas radioquímicas de análisis que se van a considerar en el presente tema.

Por otro lado, las especies químicas pueden sufrir multitud de procesos que implican intercambios de calor (fusión, evaporación, cambios de fase, descomposiciones, etc.), y estos dependen de su naturaleza (estructura, enlaces químicos, etc.) y de sus interacciones inter- e intramoleculares, es decir, son característicos de cada especie. Así pues, la medida del cambio de peso asociado a las descomposiciones térmicas (termogravimetría) o bien del intercambio de calor producido proporciona una información que puede usarse también con fines analíticos. Son las denominadas *técnicas térmicas*, a las que se dedica la segunda parte del tema.

Finalmente, se exponen distintos tipos de *analizadores automáticos* que se han desarrollado aplicando técnicas descritas a lo largo de este manual y que facilitan considerablemente la detección y monitorización rutinaria de muchas especies químicas.

En este tema el alumno debe *aprender* los principales tipos de radiaciones y partículas implicados en los procesos de análisis radioquímico. Asimismo, debe repasar los conceptos de *calor y temperatura* que ha estudiado en cursos anteriores y diferenciarlos claramente. Póngase atención en los posibles procesos que puede sufrir una especie química y que llevan asociados intercambios de calor. Finalmente conviene que adquiera un conocimiento general de los sistemas de análisis automático disponibles hoy en día.

Los **objetivos** específicos de este tema son:

- Valorar los riesgos ambientales de la radiactividad.
- Clasificar las radiaciones ionizantes que produce una reacción nuclear.
- Diferenciar los espectros de partículas α de los de rayos γ .
- Estudiar cómo la activación neutrónica puede emplearse con fines analíticos.
- Comprender el método de dilución isotópica aplicado en radioquímica.
- Entender cómo las propiedades calor y temperatura pueden emplearse para estudiar una especie química.
- Interpretar un termogravígrama.
- Diferenciar entre análisis térmico diferencial y calorimetría de barrido diferencial.

TÉCNICAS FÍSICOQUÍMICAS EN MEDIO AMBIENTE

- Interpretar termogramas diferenciales.
- Conocer distintos tipos de analizadores automáticos.
- Aprender algunas aplicaciones en medio ambiente de los métodos radioquímicos, térmicos y de análisis automático.

TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS

11.1. TRÁGICOS ERRORES HUMANOS

El 26 de abril de 1986 los ingenieros de la central nuclear de Chernóbil (Ucrania) estaban haciendo unos simulacros para probar la seguridad de la instalación, concretamente la del reactor número 4. Querían saber cómo respondería el sistema en ciertas condiciones desfavorables. Los técnicos no quisieron detener el reactor para hacer el experimento porque temían que se produjera su *envenenamiento por xenón*, un enojoso inconveniente que se tarda varios días en subsanar. Así que simplemente disminuyeron la potencia insertando las *barras de acero borado* que sirven para controlar la reacción en cadena. Los sistemas de protección del reactor estaban programados para detenerlo automáticamente si la potencia bajaba demasiado. Para que no se *autodesconectara* y se *envenenara* los técnicos cancelaron estas protecciones por su cuenta y riesgo.

Como de hecho la potencia bajó mucho, para evitar la acción del xenón que se estaba iniciando aumentaron la potencia del reactor, casi apagado, retirando barras. Pero quitaron *demasiadas*. Al parecer, las reglas de seguridad establecían taxativamente que, de las 170, siempre tenían que estar bajadas 30 barras como mínimo. Los ingenieros dejaron solo 8... El reactor se “disparó” en poco tiempo, pero como habían sido desconectados los sistemas de emergencia los responsables ni se dieron cuenta de ello. Cuando repararon en que algo iba mal decidieron insertar más barras para frenar las reacciones nucleares, pero ya no fue posible, probablemente porque aquellas se habían *deformado* por el calor. Entonces las desconectaron para que cayeran por su peso.

Sobrevino inmediatamente una violentísima explosión de gas hidrógeno que se había acumulado en el núcleo del reactor, haciendo volar por los aires el techo de 100 toneladas (ver la fotografía de la figura 11.1). Esto provocó un gran incendio y liberó cantidades enormes de productos de emisión radiactiva a la atmósfera (uno o varios centenares de veces la radiación de la bomba atómica de Hiroshima, según se calcula). Al día siguiente se detectaron radiaciones en Suecia. Poco después, en Finlandia y Alemania. A los dos días el núcleo del reactor seguía al rojo (2500 °C) y generando humo radiactivo.

Empezaron las tareas de contención de la fuga, consistentes en verter sobre el reactor desde el aire, en dos semanas, 5000 toneladas de mezcla de boro (para frenar la reacción en cadena por *captación de neutrones*), plomo (para absorber la radiación),

arcillas y arena. Hubo que realizar 1800 vuelos sobre el reactor. Después se reforzó el terreno bajo él por temor de que se hundiera por el calor y se inició la construcción del “sarcófago”, una inmensa estructura de hormigón a la que en la actualidad se siguen añadiendo capas porque la actividad nuclear dentro del reactor destrozado continúa...

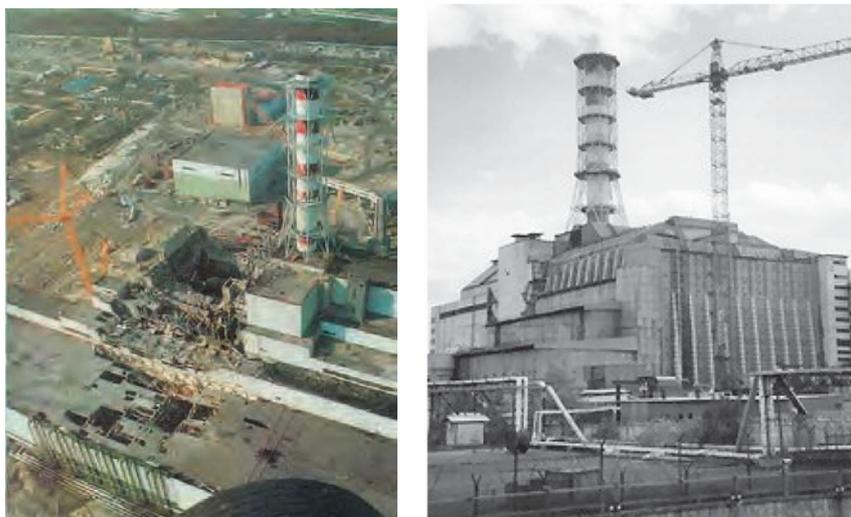


Fig. 11.1. *Izquierda*: fotografía de lo que quedó del reactor número 4 de la central de Chernóbil tras la explosión (los otros edificios contienen sendos reactores). *Derecha*: aspecto del “sarcófago” bajo el que se ha sepultado el núcleo.

El terrible accidente fue el mayor de estas características que se ha producido. Murieron 31 personas en el acto y probablemente muchas más en los siguientes días, aunque las autoridades reconocen solo 50 en total. Miles de personas recibieron tratamientos. Fueron evacuadas entre 150000 y 300000 personas en un radio de 30 km, entre ellos los 45000 habitantes de Prípiat, que hoy día es una “ciudad fantasma”. El cáncer de tiroides en niños se incrementó en Ucrania los años subsiguientes; los médicos admiten 4000 casos.

Los primeros días la leche y la carne de la zona, e incluso de regiones alejadas, contenían grandes cantidades de ^{131}I . Hoy los terrenos aledaños siguen contaminados, en particular con ^{90}Sr y ^{137}Cs . Este último isótopo radiactivo se acumula en el suelo y es absorbido por los vegetales, entrando así en la cadena trófica. Los científicos van midiendo cada cierto tiempo la radiactividad para comprobar si quedan restos radiactivos en las zonas que fueron evacuadas (figura 11.2). Aquí entran en juego las **técnicas radioquímicas de análisis**.



Fig. 11.2. Expertos midiendo los niveles de radiactividad del suelo cerca de la central del Chernóbil.

11.2. ESPECTROMETRÍAS ALFA, BETA Y GAMMA

La mayor parte de la radiactividad es natural y los seres vivos están sometidos a ella *desde siempre*. Muchos elementos químicos radiactivos “de larga vida” que se formaron en la Tierra hace miles de millones de años aún emiten radiaciones. Además, la Tierra está siendo continuamente *bombardeada* por rayos cósmicos que en la alta atmósfera producen *rayos gamma*. Estas y otras fuentes naturales generan un cierto nivel de *radiactividad de fondo* al que los seres vivos *se han adaptado*. (Más del 85% de la radiactividad que recibe un individuo medio es natural.)

El verdadero problema surgió en el último siglo, cuando el ser humano empezó a extraer minerales de uranio y de otros elementos radiactivos de las minas exponiéndose a unas radiaciones que la misma naturaleza hasta entonces había “apantallado”. Además esta actividad minera ha liberado en la atmósfera grandes cantidades de gas radón, igualmente radiactivo. El hombre ha *concentrado* elementos radiactivos con diversos fines (militares, ingenieriles, médicos, de investigación) por lo que en las últimas décadas la *radiación ionizante artificial* a la que está expuesto un *individuo medio* ha aumentado espectacularmente. Paradójicamente, la mayor parte de las radiaciones ionizantes *no naturales* que recibe un individuo medio se deben a intervenciones médicas (rayos X, ^{131}I para estudiar el funcionamiento de la glándula tiroidea, ^{99}Tc para detectar carcinomas, rayos γ para destruir células cancerígenas....).

11.2.1. Rayos y partículas

Existen isótopos cuyos núcleos son *completamente estables*; otros no. Por ejemplo los isótopos del carbono ^{12}C y ^{13}C lo son, pero el ^{11}C y el ^{14}C son *radiactivos*. Que tengan o no esta propiedad depende de la *relación entre el número de neutrones y protones* en su núcleo. Todos los isótopos de los elementos de número atómico mayor que 83 son radiactivos.

Los núcleos no estables acaban *desintegrándose*. Esto quiere decir que emiten partículas o rayos (*radiactividad*) hasta que se estabilizan. Unos núcleos tardan más que otros en desintegrarse. Así, dado un cierto número de átomos de uranio-238 (^{238}U) se necesitan *5000 millones de años* para que *la mitad* de ellos se desintegre; otros 5000 millones de años para que la mitad de la mitad restante igualmente se desintegre, y así sucesivamente (y por esa razón aún existe en la Tierra uranio radiactivo). El tiempo que *la mitad de un conjunto de átomos* tarda en desintegrarse se llama *periodo de semidesintegración* o *semivida*. Otros núcleos tienen semividas más cortas; así, la del plutonio-241 (^{241}Pu) es de 14 años; y la del californio-253 (^{253}Cf) 18 días. Hay núcleos cuya semivida es de milésimas de segundo.

La velocidad de desintegración de un núcleo se mide en *becquerels* (1 Bq = 1 desintegración/segundo) o en *curies* (1 Ci = 3.7×10^{10} Bq). (Estas unidades no hay que confundirlas con las *cuentas por segundo*, *cps*, o *cuentas por minuto*, *cpm*, que es capaz de realizar un detector de radiactividad. El número de Bq coincidiría con el de cps si el detector pudiera medir *todas* las desintegraciones. En cualquier caso, ambas unidades son proporcionales.)

Una característica importante de la radiactividad es que la semivida de un núcleo determinado *no depende de su estado químico ni físico*. Así, el núcleo de ^{14}C tarda tanto tiempo en desintegrarse cuando forma parte de la molécula CO_2 como cuando está como C_6H_6 , por ejemplo, y además lo hace a la misma velocidad independientemente de la temperatura a la que se encuentren estas moléculas y la presión que sopor-ten.

11.2.2. Formas de desintegración

Cuando un núcleo se desintegra lo hace siempre de *una forma determinada*, es decir, produciendo ciertas partículas o radiaciones o incluso fragmentándose. Existen varios *patrones de desintegración*:

- *Emisión de partículas α* . Consiste en liberarse un núcleo de una *partícula α* , que es el nombre que se le da en radioquímica a un *núcleo de helio* (He^{2+}). Por ejemplo, el radio-226 se desintegra convirtiéndose en radón-222 y emitiendo una *partícula α* : $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4\text{He}$. Las partículas α tienen una energía inicial muy alta (entre 5 y 9 MeV) pero la pierden rápidamente porque la invierten en *ionizar* el medio. Por eso solo penetran unos centímetros en el aire y del orden de 1 mm en materiales más densos.
- *Emisión de negatrones (β^-)*, que son *electrones muy energéticos*. Su energía es menor que la de las partículas α (entre los órdenes de 10^{-2} y 1 MeV) pero son *mucho más penetrantes* porque ionizan en menor grado el material que atraviesan. El tritio (^3H) es un ejemplo de *emisor de negatrones*.
- *Emisión de positrones (β^+)*. Un positrón es una especie de *electrón con carga positiva*. Se suelen aniquilar al chocar con partículas β^- emitiendo una *radiación γ* característica que sirve para detectarlos y medirlos. El ^{22}Na y el ^{65}Zn son *emisores de positrones*.
- *Captura electrónica*. Ciertos núcleos pueden capturar un electrón y cambiar su número atómico, Z . Por ejemplo, el ^{48}Cr ($Z = 24$) se transforma en ^{48}V ($Z = 23$).
- *Emisión de rayos γ* . Como ya se dijo en el apartado 3.3 y se ve en la figura 3.10 los rayos gamma son *radiación electromagnética*, no partículas. Son mucho más penetrantes que las partículas β^- . Los núcleos que se descomponen produciendo rayos γ suelen emitir también partículas β^- y α . Por ejemplo el ^{198}Au se desintegra emitiendo un negatrón y convirtiéndose en $^{198}\text{Hg}^*$ (mercurio-198 *activado*) el cual a continuación se desactiva para dar ^{198}Hg emitiendo un fotón γ .
- *Fisión*. Los *isótopos artificiales transuránicos* tienden a desintegrarse *rompiéndose en fragmentos*.

11.2.3. Espectros de partículas α y β y de rayos γ

Cada núcleo, al desintegrarse, produce *alguna o varias* de las especies y radiaciones anteriormente mencionadas *de energías específicas*. El ^{14}C , por ejemplo, solo emite partículas β^- (de energía 0.155 MeV), pero el ^{130}I da lugar a *dos tipos de partículas*

β^- (de energías 0.6 y 1.01 MeV) y cinco tipos de fotones γ (de 0.41, 0.53, 0.66, 0.74 y 1.15 MeV). Si las partículas y radiaciones procedentes del ^{130}I se detectan y se cuentan se podrá obtener el espectro correspondiente. En realidad cabe hablar de dos tipos de espectros de radiactividad del ^{130}I : el de *negatrones* y el de *rayos γ* , ya que la distinta naturaleza de partículas y radiaciones obliga a detectarlas separadamente. Cualquiera de los espectros servirá para reconocer la presencia de este núcleo en una muestra. Por otro lado los núcleos que en su desintegración producen *partículas α* tienen también su espectro característico de estas partículas.

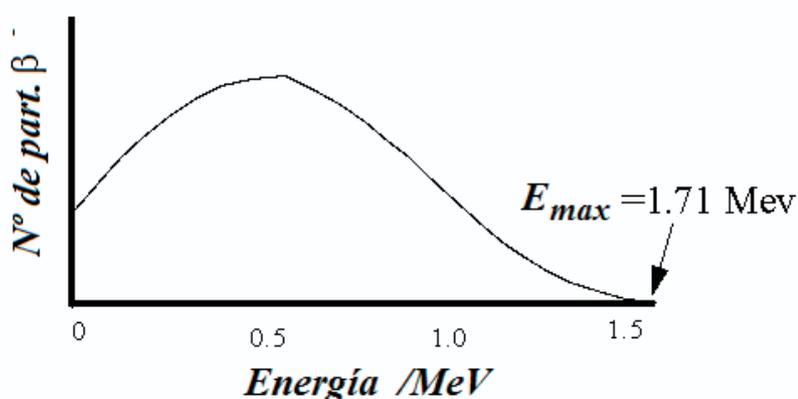


Fig. 11.3. Espectro de negatrones de ^{32}P (núcleo que se desintegra para dar ^{32}S). El valor que caracteriza mejor una banda de este tipo es el de la energía máxima ($E_{m\acute{a}x}$). Otros núcleos (como ^{130}I) dan más de una banda.

En un espectro de negatrones se representa el número de partículas β^- producidas frente a su energía. Como muestra la figura 11.3 la distribución de esta energía es bastante ancha. Su valor máximo ($E_{m\acute{a}x}$) es *característico de cada núcleo*, por lo que se suele emplear para identificarlo en una muestra. Algunos núcleos presentan una sola *banda*; otros, más.

Los espectros de rayos γ está formado en general por una serie de *picos estrechos* correspondientes a la energía de los distintos rayos emitidos. La figura 11.4 muestra un registro de este tipo. En él se puede observar también un fondo continuo debido al *efecto Compton*. Este es un fenómeno de *dispersión* debido a que los rayos γ pueden ceder *parte* de su energía a los electrones de los átomos, expulsándolos.

Por su parte, los núcleos que generan partículas α en su desintegración se pueden identificar registrando el espectro de estas partículas. La figura 11.5 muestra uno de ellos.

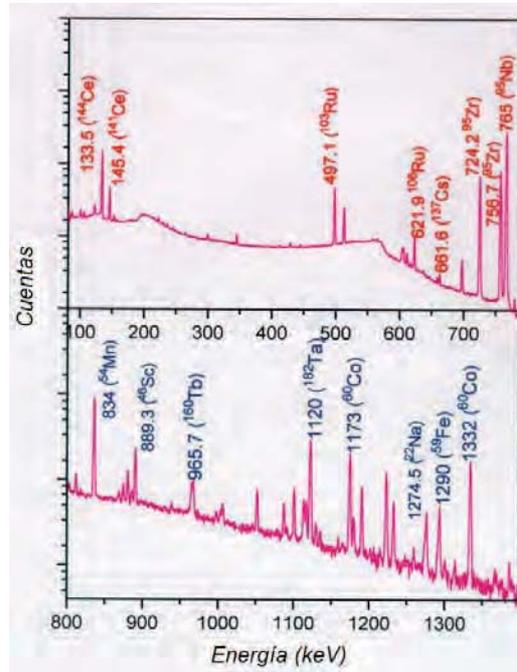


Fig. 11.4. Típico espectro de rayos γ de una muestra tomada tras un ensayo termonuclear.

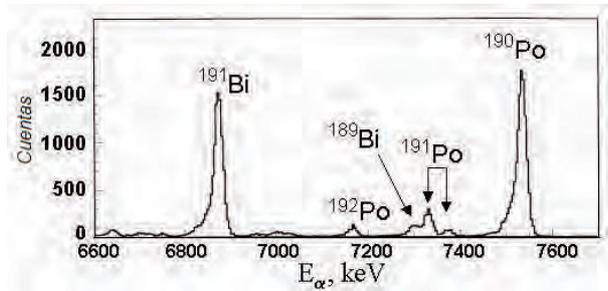


Fig.11.5. Espectro de partículas α de una muestra radiactiva que contiene bismuto y polonio.

11.2.4. Detectores

Para detectar y *contar* radiactividad se emplean distintos tipos de dispositivos capaces de *transducir* la energía de la radiación en una señal eléctrica, normalmente un *pulso de voltaje*. En principio cabe distinguir dos categorías de detectores: *proporcionales* y *no proporcionales*. Los mejores son los primeros, cuyo nombre se debe a que

el *número de pulsos* generados es estrictamente proporcional al *número de fotones o partículas* que lo alcanzan; si además existe una relación lineal entre la *energía de la radiación* y la *amplitud del pulso de voltaje* o *altura de pulso*, estos detectores son ideales.

Atendiendo a otros criterios existen tres tipos generales de detectores de radiactividad: de *ionización de gas*, de *centelleo* y *semiconductores*. Los primeros se dedican normalmente a detecciones rutinarias de radiactividad α y β ; los segundos son para radiaciones β y γ preferentemente; y los semiconductores se emplean para detectar rayos γ (y los rayos X que también se producen como consecuencia de algunas desintegraciones radiactivas).

Los detectores de *ionización* consisten en un tubo que encierra un gas (usualmente argón mezclado con pequeñas cantidades de otros gases) que se ioniza debido a la radiactividad que penetra en el tubo. Los electrones producidos se aceleran hacia un ánodo donde sus impactos generan los *pulsos eléctricos*. Algunos detectores de ionización son proporcionales y otros no. Los primeros permiten discriminar las partículas que le llegan *según su energía* mediante un *analizador multicanal* acoplado al detector. Como su nombre indica este dispositivo está formado por un cierto número de canales (cientos o miles) que son capaces de clasificar los pulsos según su amplitud, pudiendo diferenciar así entre los diversos valores de energía de las partículas (o radiación γ) incidentes.

Son detectores de ionización *no proporcionales* la *cámara de ionización* y el contador de *Geiger-Müller*. Dan menos información pero son electrónicamente mucho más simples. Los Geiger-Müller, además, son transportables y baratos, lo que los hace idóneos para hacer medidas *in situ*. La figura 11.6 muestra uno de ellos. Los contadores de Geiger-Müller resultan idóneos para contar partículas β y menos adecuados para partículas α y rayos γ muy energéticos (las primeras porque son tan poco penetrantes –solo unos milímetros en el aire– que a veces no llegan al detector; los segundos porque lo son tanto que pueden *atravesarlo* sin producir la suficiente ionización).

Por su lado, los *contadores de centelleo* absorben la energía radiactiva y la emiten por *fotoluminiscencia* (*fluorescencia* o *fosforescencia*) que puede medirse con un fotocatodo o un fotomultiplicador. Son *proporcionales* y funcionan acoplados con un analizador de altura de pulsos. Existen varias modalidades. Los contadores *crystalinos* (o *sólidos*) de *centelleo* se fabrican por lo común de yoduro sódico con una pequeña cantidad de talio; resultan particularmente eficaces para detectar radiaciones γ . Los *contadores orgánicos de centelleo* son compuestos orgánicos depositados sobre un polímero

o bien puestos en disolución –en este caso se llaman *contadores líquidos*– que experimentan transiciones electrónicas en orbitales moleculares al recibir la radiación. El de *p-terfenilo* es muy empleado. Son ideales para medir radiación β^- de baja energía procedente de ^{14}C , ^3H , ^{35}S y otros núcleos, y también partículas α . Un inconveniente de los contadores de centelleo son las posibles interferencias de otros procesos no debidos a la radiación ionizante pero que produzcan también radiación UV-visible, como la quimioluminiscencia.



Fig. 11.6. Contador de radiactividad de Geiger-Müller.

El tercer tipo de detectores es el de *semiconductor*. Funcionan con el mismo principio que los de ionización pero empleando un sólido semiconductor (Ge o Si) en vez de un gas. Se acoplan también a un *analizador multicanal de altura de pulsos*. Su mayor ventaja es que presentan una *resolución excelente*, mejor que los de centelleo. Sin embargo son menos *eficaces* que estos; es decir, la fracción de la radiación que contribuye a la señal es menor. El tamaño mejora la detección, por lo que estos detectores suelen ser tener un volumen considerable. Además, deben refrigerarse con nitrógeno líquido (77 K) para evitar la aparición de un *fondo* significativo. Dan mejores resultados en vacío. Como se ha dicho, son idóneos para detectar radiaciones γ .

11.2.5. Preparación de la muestra y análisis cuantitativo

A la hora de realizar el análisis cuantitativo de los elementos radiactivos presentes en una muestra hay que tener en cuenta que la materia *autoabsorbe* y *dispersa* parte de las partículas α y β y de los rayos γ que la atraviesan. En particular, los rayos γ no solo experimentan la *dispersión Compton* más arriba citada sino que interaccionan con la

materia de otros dos modos: uno es la cesión *total* de la energía a un electrón y su expulsión –*efecto fotoeléctrico*– y otro es la formación de un *par electrón-positrón*. La atenuación de la radiación γ por la materia sigue una ley del tipo *Beer*. Las partículas son más susceptibles de ser absorbidas que los rayos, y de entre estas las α lo son más que las β .

Para disminuir estos efectos de *autoabsorción* y *dispersión* las muestras cuya radiactividad α se quiere medir se depositan en forma de *capas delgadas*, ya sea electro-líticamente o por destilación y condensación. Por su parte, las partículas β de mayor energía se cuentan depositando una capa uniforme de la muestra, y las de baja energía disolviendo la muestra o dispersándola en un compuesto centelleante como *p-terfenilo* y empleando un contador líquido de centelleo. En cuanto a las radiaciones γ , para evitar interferencias de partículas α y β la radiación se suele filtrar con una lámina de aluminio.

El análisis cuantitativo es muy simple: basta medir *las áreas de los picos*, que son *proporcionales a la concentración*. Previamente debe trazarse una curva de calibración con patrones.

11.3. ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA

Como se ha explicado hasta aquí es posible realizar análisis cuantitativos y cualitativos de *muestras radiactivas*. Pero también pueden determinarse muestras que *no son radiactivas* mediante dos técnicas también basadas en la radiactividad: la **activación neutrónica** y la **activación fotónica**. Consisten en *inducir radiactividad* en la muestra irradiándola, respectivamente, con neutrones –a veces con otras partículas como protones, deuterones o partículas α – o con rayos γ . La radiactividad generada en la muestra será proporcional a la cantidad de esta. La figura 11.7 ilustra el proceso de activación neutrónica.

De los dos, el método de activación neutrónica es el más empleado. La fuente de los neutrones puede ser un *reactor nuclear*, un *núcleo radiactivo* o un *acelerador*. La energía de los neutrones producidos (del orden de MeV) se reduce mediante un *moderador* (agua o grafito) hasta conseguir *neutrones térmicos* (de centésimas de electron-voltios), que son los que se emplean en la activación neutrónica excepto para el estudio de elementos ligeros como N, O, F, Si e Y, que requieren neutrones más energéticos. Los reactores nucleares proporcionan mejor límite de detección que una fuente de núcleos radiactivos como el ^{252}Cf porque generan muchos más neutrones. Los acelera-

dores, como su nombre indica, aumentan (extraordinariamente) la velocidad de un átomo, usualmente deuterio, para hacerlo impactar contra un blanco (tritio), lo que genera neutrones muy energéticos que se pueden emplear para activar elementos ligeros.

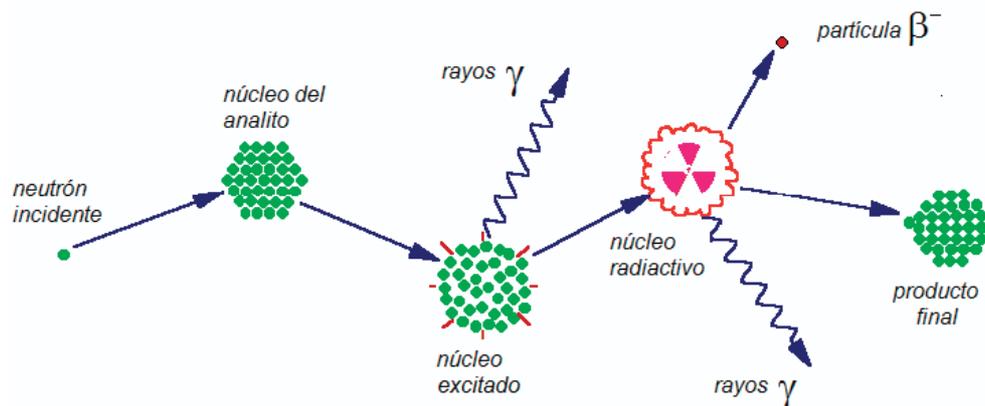
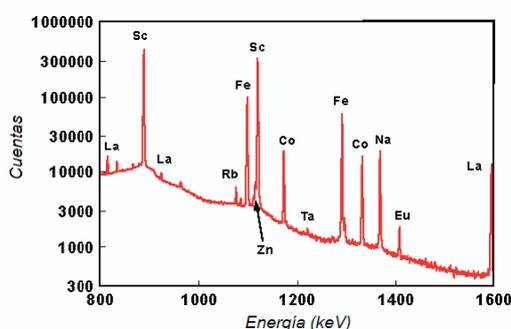


Fig. 11.7. Esquema general del método de activación neutrónica. La captura de un neutrón *excita* un átomo, que emite rayos γ y se convierte en radiactivo. Al desintegrarse emite más rayos γ y, eventualmente, partículas β , neutrones, protones y partículas α .

Lo usual es que el núcleo del analito *capture* los neutrones y se convierta en un *núcleo excitado*, el cual para relajarse emitirá en más de una etapa radiación γ y, eventualmente, algunas partículas nucleares. En el modo normal de proceder se irradia la muestra durante un tiempo suficiente para alcanzar la *saturación* del proceso de captación (3 a 5 veces el periodo de semidesintegración del producto radiactivo que genera el analito). Solo en esas condiciones el número de *cuentas por segundo* será proporcional al peso del analito, según se sabe. (Existe también una técnica derivada en la que se hacen las medidas *durante la irradiación*.) Para realizar un análisis cuantitativo se irradian también algunos patrones. Tras la irradiación se deja que la muestra se desintegre durante un tiempo (hasta horas) para que se “enfríe”. De esta manera se evitan las posibles interferencias de elementos radiactivos de periodo de semidesintegración corto, además de mejorar las condiciones de seguridad del operador. La radiación γ producida se hace pasar a un espectrómetro de rayos γ que produce el espectro correspondiente, el cual permitirá determinar la composición cualitativa de la muestra. La intensidad de los picos sirve para realizar el *análisis cuantitativo*.

Esta técnica permite determinar unos 70 elementos químicos con límites de detección buenos en general pero variables (desde 1 picogramo para el disprosio o el euro-

pio hasta 10 microgramos para el plomo o el azufre). Se aplica normalmente a muestras sólidas y líquidas, aunque también a gases. Son ventajas de la técnica que la preparación de la muestra y la calibración son sencillas, que el campo de aplicación es muy extenso y que es, *esencialmente*, no destructiva (excepto si se aplican condiciones muy extremas; por ejemplo, un flujo neutrónico muy alto puede destruir térmicamente muestras orgánicas). La técnica permite determinar *simultáneamente más de dos decenas de elementos químicos en muestras complejas*. La figura 11.8 muestra el espectro de activación neutrónica de un objeto de cerámica.



11.8. Espectro de activación neutrónica de una muestra de cerámica. Se irradió durante 24 horas, se dejó pasar un *tiempo de enfriado* de 9 días y posteriormente se midió la radiactividad durante 30 minutos.

El espectro que se obtiene es independiente de la forma química del elemento y de su estado de oxidación. Pueden producirse varios tipos de interferencias. Una de ellas es la superposición de picos; por ejemplo, el ^{27}Mg da un pico en el espectro de rayos γ a 0.842 MeV, muy próximo al del ^{56}Mn a 0.847 MeV. Este tipo de interferencia se evita en parte si los tiempos de semivida son muy distintos: basta esperar que uno de los núcleos se desintegre. Otra posibilidad es separar previamente los elementos de interés por medios químicos (cromatografía –tema 12–, precipitación, extracción...). Un segundo tipo de interferencia es la generación del núcleo radiactivo de interés *por más de un proceso nuclear*. Por ejemplo, cuando se quiere determinar el aluminio (^{27}Al) contenido en una muestra de un suelo se bombardea esta con neutrones para obtener el elemento ^{28}Al cuya radiactividad se mide. El problema es que como consecuencia del bombardeo puede producirse una reacción secundaria: la transformación de ^{28}Si en ^{28}Al .

Las mayores fuentes de error de cuantificación derivan en general de un comportamiento desigual de los patrones y la muestra, sobre todo cuando el material es muy heterogéneo. Un modo de paliarlo es triturar y homogeneizar cuidadosamente. El

equipo es caro y a veces se tarda mucho tiempo en hacer la medida, en particular cuando se determinan analitos que dan lugar a un elemento radiactivo de vida larga.

11.4. DILUCIÓN ISOTÓPICA EN RADIOQUÍMICA

En la medida de la radiactividad se utiliza un método de *dilución isotópica* análogo al considerado en espectrometría de masas. El procedimiento es *muy selectivo*. A diferencia de la activación neutrónica no se induce radiactividad en la muestra, pero se le agrega un compuesto radiactivo.

Supóngase que se quiere determinar cierto analito en una muestra *no radiactiva*, siendo la masa del analito (desconocida) m_a . Se toma una cantidad *exactamente pesada* m_i de un isótopo *radiactivo* y se mide su radiactividad R_i (expresada en cuentas por unidad de tiempo). Seguidamente se agrega esta cantidad de isótopo radiactivo a la muestra y se *homogeneiza* el conjunto *muy bien*. La masa total del elemento en la muestra será ahora m_a+m_i pero la radiactividad total de este conjunto será *la misma que antes*, R_i , puesto que se debe solo al isótopo agregado. La mezcla se pasa seguidamente por una columna cromatográfica (tema 12) u otro sistema de separación que permita separar el analito y su isótopo (ambos juntos) de las demás especies. Basta tomar *una fracción* de esta mezcla del analito y su isótopo, pesarla (sea su masa m_f) y medir su radiactividad (R_f), la cual evidentemente ha de ser *menor* que R_i porque en la fracción hay menos masa de isótopo que la inicial. No es difícil entender que la radiactividad medida ahora será:

$$R_f = \frac{m_f}{m_a + m_i} R_i \quad [11.1]$$

de donde se puede despejar m_a .

11.5. APLICACIONES AMBIENTALES DE LAS TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS

Como se ha explicado, en una muestra puede medirse su *radiactividad propia* o la *inducida*. En medio ambiente ambas posibilidades son aplicables. Así, puede medirse la proporción de ^{40}K natural radiactivo en una roca, el ^{14}C o ^{87}Rb (también naturales y radiactivos) de un suelo o la radiactividad de un vertido. Pero también se puede *pro-*

vocar la radiactividad de la muestra mediante activación neutrónica para determinar algún elemento de interés o se puede añadir una sustancia radiactiva para medir la concentración de otra que no lo es (por ejemplo se ha descrito un método para determinar SO₂ en aire agregando KIO₃ marcado con yodo radiactivo).

La radiactividad puede medirse tanto en muestras de suelos como atmosféricas y líquidas. La técnica de la activación neutrónica es especialmente adecuada para estudiar elementos contaminantes a nivel de trazas en aguas naturales y en rocas y partículas aerotransportadas (por ejemplo se ha determinado cadmio en ambientes de fumadores).

11.5.1. Técnicas especiales

Además de las técnicas generales explicadas se han ideado algunas específicas para acometer ciertos problemas ambientales. Basándose en la primitiva técnica de registrar la radiactividad en películas cuya emulsión queda impresionada por las partículas y rayos –así descubrió Becquerel la radiactividad– se ha desarrollado la técnica conocida como *registro de imágenes autorradiográficas diferenciales*, que permite distinguir mediante películas diversas fuentes de radiactividad. Se ha aplicado por ejemplo a suelos próximos a Chernóbil para diferenciar rápidamente ⁹⁰Sr de ¹³⁷Cs.

Existen también unos dispositivos para *rastrear* fuentes radiactivas (particularmente emisores α) en suelos y sedimentos. Basta poner la muestra en contacto con un plástico de policarbonato especial que sufre daños físicos microscópicos por la radiación. El método es útil para localizar material de alta actividad de cara a ulteriores análisis.

Para estudiar el subsuelo se han diseñado diversos tipos de sondas. Una de ellas mide la *radiación γ natural* debida, sobre todo, a la desintegración de ⁴⁰K, ²³⁸U, ²³²Th y otros isótopos. Con ello se pueden diferenciar distintos materiales. Por ejemplo, las arcillas y esquistos suelen ser más radiactivas que las areniscas y dolomitas. Mediante otras sondas se irradia el terreno con *fotones γ* y se detecta la radiación atenuada y retrodispersada por el terreno, lo que permite medir la densidad, porosidad y humedad de un suelo y detectar alteraciones. Bombardeando con neutrones y detectando los neutrones térmicos retrodispersados se puede determinar la cantidad de agua del material y ciertos compuestos orgánicos.