

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. Muestreo no probabilístico	38
1.2.1.2. Muestreo probabilístico aleatorio.....	40
1.2.1.3. Muestreo probabilístico sistemático	41
1.2.1.4. Muestreo estratificado	44
1.2.1.5. Muestras compuestas	46
1.2.1.6. Muestreo continuo	47
1.2.2. Instrumental y procedimientos para la recogida de muestras	48
1.2.2.1. Muestras líquidas	48
1.2.2.2. Suelos	51

1.2.2.3. Aire	53
1.2.2.4. Muestras animales y vegetales	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. Secado	60
1.4.1.2. Trituración y homogeneización.....	61
1.4.1.3. Reducción de tamaño	61
1.4.2. Tratamientos fisicoquímicos.....	62
1.4.2.1. Extracción de especies orgánicas	63
Muestras líquidas	63
Muestras sólidas	66
1.4.2.2. Disolución de especies inorgánicas	69
1.4.2.3. Concentración.....	70
LECTURAS RECOMENDADAS	73
WEBS.....	73
PALABRAS CLAVE.....	73
ACTIVIDADES	74
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	75
2. QUIMIOMETRÍA	79
GUION-ESQUEMA	80
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	81
2.1. LA IMPORTANCIA DE MEDIR BIEN	83
2.2. UNIDADES DE MEDIDA	85
2.3. ERRORES.....	85
2.3.1. Errores de escala.....	86
2.3.2. Errores sistemáticos	86
2.3.3. Errores aleatorios	87
2.4. CIFRAS SIGNIFICATIVAS Y REDONDEO	88
2.4.1. Cifras significativas	88
2.4.2. Errores de operaciones matemáticas.....	88
2.4.3. Redondeo	89
2.5. EXACTITUD Y PRECISIÓN	90
2.5.1. Las medidas precisas no tienen por qué ser exactas	90
2.5.2. Desviación típica	91

2.6. DISTRIBUCIÓN DE ERRORES.....	93
2.6.1. Propiedades de la distribución gaussiana.....	94
2.6.2. Distribución log-normal.....	96
2.7. CONFIANZA Y SIGNIFICACIÓN.....	97
2.7.1. Pruebas de significación	98
2.7.2. Límites de detección.....	100
2.7.3. Desestimación de datos.....	100
2.7.4. Gráficos de control	101
2.7.5. Número de medidas	102
2.8. REGRESIÓN LINEAL Y CALIBRACIÓN	102
2.8.1. Calibración.....	103
2.8.2. Correlación	105
2.8.3. Barras de error	106
2.8.4. Cálculo de concentraciones	107
2.8.4.1. Método de la adición de patrones.....	108
2.8.4.2. Método del patrón interno	110
2.8.4.3. Falta de linealidad.....	111
2.9. BUENA PRÁCTICA EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS.....	112
2.10. MÉTODOS INSTRUMENTALES FRENTE A MÉTODOS CLÁSICOS.....	114
2.10.1. Análisis cualitativo y cuantitativo clásicos	114
2.10.2. Técnicas y métodos instrumentales	116
LECTURAS RECOMENDADAS	118
WEBS.....	118
PALABRAS CLAVE.....	118
ACTIVIDADES	119
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	119
3. ESPECTROSCOPÍA ATÓMICA	123
GUION-ESQUEMA	124
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	125
3.1. METALES PESADOS, METALES QUE NOS PESAN	127
3.2. ESPECTROS	128
3.2.1. Espectro continuo, de emisión y de absorción.....	130
3.2.2. El helio.....	132
3.2.3. Espectroscopía	132
3.3. RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS.....	133

3.4. EXPLICACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ESPECTRO ATÓMICO	136
3.4.1. Población de los estados energéticos	138
3.4.2. Espectroscopías de emisión, absorción y fluorescencia.....	139
3.4.3. Espectros gráficos	141
3.4.4. Anchura de los picos del espectro.....	143
3.5. CÓMO SE OBTIENEN LOS ESPECTROS EN EL LABORATORIO.....	143
3.5.1. Atomización.....	144
3.5.1.1. <i>Llama</i>	144
3.5.1.2. <i>Horno de grafito</i>	145
3.5.1.3. <i>Generación de hidruros y vapor de Hg</i>	146
3.5.1.4. <i>Plasma</i>	146
3.5.1.5. <i>Arco y chispa eléctrica</i>	147
3.5.1.6. <i>Lámpara de descarga luminiscente</i>	147
3.5.1.7. <i>Métodos de atomización de muestras pequeñas y muestras con trazas</i>	148
3.5.2. Excitación	148
3.5.2.1. <i>Lámpara de cátodo hueco</i>	149
3.5.2.2. <i>Lámparas de radiación continua</i>	150
3.5.2.3. <i>Láseres y lámparas de descarga sin electrodos</i>	150
3.5.3. Selección de fotones	150
3.5.3.1. <i>Monocromador</i>	152
3.5.3.2. <i>Policromador</i>	152
3.5.4. Detección	153
3.5.5. Instrumentos para espectroscopía atómica.....	153
3.6. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO	154
3.6.1. En emisión y fluorescencia	155
3.6.2. En absorción. Transmitancia y absorbancia. Ley de Beer	155
3.6.3. Falta de linealidad.....	156
3.6.4. Interferencias	157
3.6.4.1. <i>Interferencias espectrales</i>	158
Superposición de picos.....	158
Fondo continuo y bandas	159
3.6.4.2. <i>Interferencias químicas</i>	161
Iones.....	161
Moléculas estables	162
Volatilidad.....	163
3.7. COMPARACIÓN DE TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA	164
3.7.1. ¿Emisión, absorción o fluorescencia?.....	164
3.7.2. ¿Llama, plasma, horno...?	166
3.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	166
LECTURAS RECOMENDADAS	169

WEBS.....	169
PALABRAS CLAVE.....	169
ACTIVIDADES.....	170
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN.....	170
4. FLUORESCENCIA, ABSORCIÓN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	173
GUION-ESQUEMA.....	174
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	175
4.1. UNOS RAYOS INQUIETANTES.....	176
4.2. CÓMO SE GENERAN LOS RAYOS X.....	177
4.2.1. Capas y subcapas electrónicas.....	177
4.2.2. Expulsión de electrones y reocupación de las vacantes.....	179
4.2.3. Radiación de líneas y radiación continua.....	180
4.3. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA Y ABSORCIÓN DE RAYOS X.....	182
4.3.1. Fluorescencia de rayos X.....	182
4.3.2. Absorción de rayos X.....	183
4.3.3. Estructura fina del espectro de absorción.....	185
4.4. ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA ABSORCIÓN Y LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	186
4.4.1. Instrumentos en espectroscopía de rayos X.....	187
4.4.1.1. Fuentes.....	187
4.4.1.2. Selección de fotones.....	188
4.4.1.3. Detectores.....	189
4.4.1.4. Instrumentos dispersores de longitudes de onda y dispersores de energía.....	190
4.4.2. Preparación de la muestra.....	191
4.4.2.1. En fluorescencia.....	191
4.4.2.2. En absorción.....	192
4.5. CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA DE RX.....	193
4.5.1. En absorción: ley de Beer.....	193
4.5.2. En fluorescencia.....	194
4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	196
4.6.1. Patrones de difracción.....	196
4.6.2. Difracción por un cristal.....	198
4.6.3. Difracción por polvo microcristalino.....	199
4.6.4. Ley de Bragg de la difracción.....	200
4.7. ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	202
4.7.1. El espectro de difracción de rayos X.....	202

4.7.2. Análisis cualitativo y cuantitativo mediante difracción de rayos X.....	205
4.7.3. Los monocromadores es espectroscopía de fluorescencia de rayos X.....	206
4.8. TÉCNICAS RELACIONADAS	207
4.8.1. Espectroscopía de electrones	208
4.8.1.1. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>	208
4.8.1.2. <i>Espectroscopía Auger</i>	208
4.8.2. Microscopía de barrido con electrones	209
4.8.3. Otras técnicas de difracción	210
4.9. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	211
LECTURAS RECOMENDADAS	213
WEBS.....	213
PALABRAS CLAVE.....	213
ACTIVIDADES	214
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	214
5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE Y DE LUMINISCENCIA.....	217
GUION-ESQUEMA	218
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	219
5.1. CUANDO LOS ANÁLISIS QUÍMICOS PRESENTAN BUEN COLOR	221
5.2. MOLÉCULAS Y ESTADOS DE ENERGÍA MOLECULAR.....	223
5.2.1. Cómo se forma una molécula	224
5.2.2. Estados de energía molecular	226
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE.....	227
5.3.1. Ley de Beer.....	228
5.3.2. El espectro de absorción UV-visible.....	228
5.3.3. Cromóforos y auxóchromos.....	232
5.3.4. Especies que pueden ser estudiadas por absorción UV-visible.....	234
5.4. CÓMO SE APLICA LA ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	235
5.4.1. El espectrómetro UV-visible	236
5.4.2. Fuentes y detectores.....	237
5.4.3. Fotómetros, espectrofotómetros y colorímetros.....	238
5.5. ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CUALITATIVO POR ESPECTROSCOPIA UV- VISIBLE.....	239
5.5.1. Espectrometría de derivadas y ajuste de curvas.....	241
5.5.2. Análisis cuantitativo. Aditividad de absorbancias	243

5.5.3. Efectos de matriz y otras fuentes de error	244
5.5.4. Determinación de especies no absorbentes	246
5.5.5. Valoraciones fotométricas	246
5.6. ESPECTROSCOPIA DE LUMINISCENCIA	247
5.6.1. Espectros de emisión y excitación fotoluminiscente	249
5.6.2. Especies fluorescentes y fosforescentes. <i>Quenching</i>	250
5.6.3. Fluorímetros y fosforímetros	252
5.6.4. Análisis químico por fotoluminiscencia	253
5.6.4.1. Análisis cuantitativo	254
5.6.4.2. Análisis cualitativo	255
5.6.5. Quimioluminiscencia	256
5.7. TÉCNICAS RELACIONADAS	256
5.7.1. Turbidimetría y nefelometría	256
5.7.2. Refractometría	257
5.7.3. Espectrometría fotoacústica	257
5.7.4. Análisis inmunoquímico con detección espectrométrica	258
5.7.5. Sensores ópticos	259
5.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	260
LECTURAS RECOMENDADAS	265
WEBS	265
PALABRAS CLAVE	265
ACTIVIDADES	266
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	266
6. ESPECTROSCOPIAS INFRARROJA Y RAMAN	269
GUION-ESQUEMA	270
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS	270
6.1. DIME CÓMO VIBRAS Y TE DIRÉ QUIÉN ERES	273
6.2. MOVIMIENTOS VIBRATORIOS Y FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	274
6.2.1. Dipolos eléctricos	276
6.2.2. Estados de vibración y espectro IR	278
6.2.3. Anchura de bandas en el espectro IR de sólidos, líquidos y gases	279
6.2.4. Especies que se estudian por espectroscopía IR	282
6.3. INSTRUMENTAL, PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y REGISTRO DEL ESPECTRO IR	283
6.3.1. Fuentes	285

6.3.2. Detectores	285
6.3.3. Preparación de la muestra	286
6.3.3.1. <i>Sólidos</i>	286
6.3.3.2. <i>Líquidos</i>	287
6.3.3.3. <i>Gases</i>	288
6.3.4. Obtención del espectro	288
6.4. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO IR Y APLICACIONES	
CUANTITATIVAS	289
6.4.1. Identificación de especies por espectroscopía IR	289
6.4.2. Análisis cuantitativo	292
6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN	294
6.5.1. Diferencias entre los espectros IR y Raman	296
6.5.2. Espectrómetros Raman y preparación de la muestra	298
6.5.3. Análisis cualitativo y cuantitativo por espectroscopía Raman	299
6.6. OTRAS TÉCNICAS VIBRACIONALES	300
6.6.1. Espectroscopía en el IR próximo	301
6.6.2. Espectroscopía IR de reflexión	301
6.6.3. Microscopías IR y Raman	302
6.6.4. Espectroscopías de efecto Raman intensificado	303
6.6.4.1. <i>Resonancia Raman</i>	303
6.6.4.2. <i>Espectroscopía Raman intensificada por superficies (SERS)</i>	304
6.7. UNA TÉCNICA RELACIONADA: LA ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS	
.....	304
6.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	305
LECTURAS RECOMENDADAS	308
WEBS	308
PALABRAS CLAVE	308
ACTIVIDADES	309
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	309
7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	313
GUION-ESQUEMA	314
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS	315
7.1. IMÁGENES DE IMANES	317
7.2. TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS NUCLEARES	318
7.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	320

7.2.2. Espectro de RMN de líneas anchas.....	322
7.3. CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO DE RMN.....	322
7.3.1. Apantallamiento y desapantallamiento	323
7.3.1.1. Núcleos magnéticamente equivalentes.....	326
7.3.2. Desplazamiento químico.....	327
7.3.3. Acoplamiento de espines	329
7.3.3.1. Multiplicidad de las señales. Regla de $n+1$	331
7.3.3.2. Constante de acoplamiento	332
7.3.4. Tiempos de relajación.....	332
7.3.5. Interpretación del espectro de RMN- ^1H	334
7.3.5.1. Un ejemplo de interpretación.....	335
7.3.6. Espectroscopía de RMN- ^{13}C	337
7.3.6.1. Intensificación de la señal del ^{13}C	338
7.3.7. Espectroscopía de RMN de otros núcleos	339
7.3.8. Espectroscopía de RMN multidimensional.....	339
7.4. EN EL LABORATORIO DE RMN.....	340
7.4.1. Preparación de la muestra	340
7.4.1.1. Líquidos y disoluciones.....	341
7.4.1.2. Sólidos y gases	343
7.4.2. El espectrómetro de RMN	343
7.4.2.1. Instrumentos de RMN con transformada de Fourier	344
7.4.2.2. Instrumentos de RMN en el dominio del tiempo y relaxómetros.....	345
7.5. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO POR RMN.....	347
7.6. UNA TÉCNICA RELACIONADA: LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	348
7.7. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	349
7.7.1. RMN de campo terrestre.....	350
7.7.2. Magnetometría.....	351
LECTURAS RECOMENDADAS	352
WEBS.....	352
PALABRAS CLAVE.....	352
ACTIVIDADES	353
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	353
8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	357
GUION-ESQUEMA	358
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	358

8.1. EN EL MISMO LUGAR, PERO DISTINTOS.....	361
8.2. DEFLEXIÓN DE PARTÍCULAS CARGADAS EN UN CAMPO MAGNÉTICO ..	363
8.3. ESPECTRÓMETROS DE MASAS.....	364
8.3.1. Producción de iones.....	364
8.3.1.1. <i>En espectrometría molecular de masas</i>	365
Métodos de volatilización	365
Métodos de desorción	366
8.3.1.2. <i>En espectrometría atómica de masas</i>	368
8.3.2. Analizadores de masas.....	369
8.3.2.1. <i>Cuadrupolo</i>	369
8.3.2.2. <i>Trampa de iones</i>	370
8.3.2.3. <i>Analizador de tiempo de vuelo</i>	370
8.3.2.4. <i>Analizadores de sector magnético y de doble enfoque</i>	371
8.3.2.5. <i>Analizador de transformada de Fourier</i>	371
8.3.3. Detectores	372
8.4. ESPECTROMETRÍA ATÓMICA DE MASAS	373
8.4.1. Interferencias	373
8.4.2. Análisis cuantitativo	374
8.4.2.1. <i>El método de la dilución isotópica</i>	375
8.5. ESPECTROMETRÍA MOLECULAR DE MASAS	376
8.5.1. Interpretación de los espectros moleculares de masas	376
8.5.1.1. <i>Reglas empíricas</i>	377
8.5.1.2. <i>Ejemplos de interpretación</i>	378
8.5.1.3. <i>Otra ayuda para la interpretación: relaciones isotópicas</i>	379
8.5.1.4. <i>Más reglas específicas</i>	381
8.5.1.5. <i>Interpretación de espectros de mezclas</i>	381
8.5.2. Análisis cuantitativo	381
8.6. ANÁLISIS DE SUPERFICIES POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	382
8.7. SENSORES DE MASAS.....	383
8.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	383
LECTURAS RECOMENDADAS	385
WEBS.....	385
PALABRAS CLAVE.....	385
ACTIVIDADES	386
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	386
9. POTENCIOMETRÍA.....	389

GUION-ESQUEMA	390
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	390
9.1. ¿POR QUÉ SE AGOTA UNA BATERÍA?.....	392
9.2. REACCIONES QUÍMICAS DE INTERCAMBIO DE ELECTRONES	393
9.2.1. Potencial de reducción	394
9.2.2. Reacciones redox	395
9.2.3. Pilas electroquímicas	396
9.2.4. Potencial de una pila electroquímica	398
9.2.5. Ecuación de Nernst	399
9.2.6. Pilas de concentración	401
9.3. ELECTRODOS	401
9.3.1. Electrodos de referencia.....	402
9.3.1.1. <i>Electrodo normal de hidrógeno</i>	402
9.3.1.2. <i>Electrodo de calomelanos</i>	404
9.3.1.3. <i>Electrodo de Ag/AgCl</i>	405
9.3.1.4. <i>Electrodos de referencia compactos</i>	406
9.3.2. Electrodos indicadores.....	406
9.3.2.1. <i>Electrodos de primera, segunda y tercera clase</i>	407
Determinación de un catión con un electrodo del mismo elemento químico	407
Determinación de un anión que forma un compuesto estable con el electrodo.....	408
Determinación de la relación de concentraciones de un par redox	408
9.3.2.2. <i>Sensores potenciométricos</i>	409
Electrodos de membrana	409
Electrodo de membrana de vidrio para medidas de pH.....	411
Transistores de efecto de campo	413
Sensores potenciométricos de moléculas	414
9.4. CUANTIFICACIÓN EN POTENCIOMETRÍA	414
9.4.1. Valoraciones potenciométricas	417
9.5. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	418
LECTURAS RECOMENDADAS	420
WEBS.....	420
PALABRAS CLAVE.....	420
ACTIVIDADES	421
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	422
10. TÉCNICAS DE CORRIENTE ELÉCTRICA.....	425
GUION-ESQUEMA	426
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	426

10.1. EL MEJOR AÑO EN LA VIDA DE UN CIENTÍFICO	428
10.2. ELECTROLISIS Y RELACIÓN ENTRE INTENSIDAD Y POTENCIAL	429
10.2.1. Caída óhmica y sobrepotencial	430
10.2.2. Relación entre intensidad y potencial	432
10.3. ELECTROGRAVIMETRÍA Y CULOMBIMETRÍA	434
10.3.1. Electrogravimetría	434
10.3.1.1. <i>Electrogravimetría galvanostática</i>	435
10.3.1.2. <i>Electrogravimetría potencioestática</i>	435
10.3.2. Culombimetría	437
10.3.2.1. <i>Culombimetría potencioestática</i>	438
10.3.2.2. <i>Valoración culombimétrica</i>	438
10.4. VOLTAMPEROMETRÍA.....	439
10.4.1. Voltamperometría de barrido lineal	440
10.4.1.1. <i>El instrumento y la técnica</i>	441
10.4.2. Voltamperometría cíclica.....	443
10.4.3. Polarografía	444
10.4.4. Voltamperometría de pulsos	447
10.4.4.1. <i>Voltamperometría diferencial de pulsos</i>	447
10.4.4.2. <i>Voltamperometría de onda cuadrada</i>	448
10.4.4.3. <i>Voltamperometría de redisolución</i>	449
10.4.5. Aplicaciones de la voltamperometría.....	450
10.4.6. Sensores voltamperométricos	451
10.5. CONDUCTIMETRÍA	452
10.5.1. Conductividad molar y conductividad equivalente.....	454
10.5.2. La técnica conductimétrica	456
10.5.3. Sensores conductimétricos.....	457
10.5.4. Aplicaciones de la conductimetría	457
10.5.5. Valoraciones conductimétricas	458
10.6. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	459
10.6.1. Conductimetría de suelos.....	461
LECTURAS RECOMENDADAS	463
WEBS.....	463
PALABRAS CLAVE.....	463
ACTIVIDADES	464
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	464
11. TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS Y TÉRMICAS Y MÉTODOS AUTOMÁTICOS.....	467

GUION-ESQUEMA	468
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	468
TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS	471
11.1. TRÁGICOS ERRORES HUMANOS.....	471
11.2. ESPECTROMETRÍAS ALFA, BETA Y GAMMA	473
11.2.1. Rayos y partículas.....	474
11.2.2. Formas de desintegración	474
11.2.3. Espectros de partículas α y β y de rayos γ	475
11.2.4. Detectores	477
11.2.5. Preparación de la muestra y análisis cuantitativo	479
11.3. ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA.....	480
11.4. DILUCIÓN ISOTÓPICA EN RADIOQUÍMICA	483
11.5. APLICACIONES AMBIENTALES DE LAS TÉCNICAS RADIOQUÍMICAS ..	483
11.5.1. Técnicas especiales.....	484
TÉCNICAS TÉRMICAS.....	485
11.6. CALOR NO ES LO MISMO QUE TEMPERATURA	485
11.7. TERMOGRAVIMETRÍA	486
11.7.1. El termogravímetro.....	487
11.8. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	488
11.8.1. El analizador térmico diferencial.....	490
11.9. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	491
11.9.1. El calorímetro diferencial de barrido	492
11.10. OTRAS TÉCNICAS TÉRMICAS	493
11.11. APLICACIONES AMBIENTALES DE LAS TÉCNICAS TÉRMICAS	494
MÉTODOS AUTOMÁTICOS	495
11.12. ROBOTS EN EL LABORATORIO	495
11.13. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS DISCONTINUOS.....	496
11.13.1. Analizadores automáticos discontinuos de C, H, N, O y S.....	497

11.14. ANALIZADORES AUTOMÁTICOS CONTINUOS	497
11.14.1. Métodos cinéticos de análisis	500
11.15. APLICACIONES AMBIENTALES DE LOS MÉTODOS AUTOMÁTICOS....	501
11.15.1. Tiras reactivas.....	503
LECTURAS RECOMENDADAS	504
WEBS.....	504
PALABRAS CLAVE.....	504
ACTIVIDADES	505
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	505
12. TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.....	509
GUION-ESQUEMA	510
INTRODUCCIÓN, RECOMENDACIONES DE ESTUDIO Y OBJETIVOS.....	511
12.1. DIVIDE Y VENCERÁS.....	513
12.2. DISTRIBUCIÓN DE UNA ESPECIE QUÍMICA ENTRE DOS FASES.....	514
12.2.1. Obtención de un cromatograma.....	515
12.2.2. Eficacia de la separación cromatográfica.....	518
12.2.3. Tipos de cromatografía	520
12.2.4. Detectores cromatográficos	520
12.2.5. Análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía	521
12.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES	522
12.3.1. Columnas de cromatografía de gases.....	522
12.3.2. Introducción de la muestra.....	524
12.3.3. Detectores en cromatografía de gases.....	525
12.3.4. Acoplamientos con otras técnicas.....	527
12.3.5. Aplicaciones de la cromatografía de gases	528
12.3.6. Cromatografía gas-sólido.....	529
12.4. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.....	529
12.4.1. Instrumentos	530
12.4.2. Columnas de cromatografía de líquidos	531
12.4.3. Detectores en cromatografía de líquidos en columna	532
12.4.4. Tipos de cromatografía de líquidos en columna	533
12.4.4.1. De reparto.....	533
12.4.4.2. De adsorción.....	534
12.4.4.3. De intercambio iónico.....	535
12.4.4.4. De exclusión por tamaño	536
12.4.5. Cromatografía en capa fina.....	537
12.4.5.1. Análisis químico por cromatografía en capa fina.....	538

12.5. CROMATOGRAFÍA MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRTICOS	539
12.6. ELECTROCROMATOGRAFÍA CAPILAR.....	541
12.7. TÉCNICAS RELACIONADAS: ELECTROFORESIS CAPILAR	542
12.8. APLICACIONES EN MEDIO AMBIENTE	543
LECTURAS RECOMENDADAS	547
WEBS.....	547
PALABRAS CLAVE.....	547
ACTIVIDADES	548
EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN	549
 SOLUCIONES DE LOS EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN Y COMENTARIOS A LAS ACTIVIDADES	 551
 GLOSARIO	 573
 BIBLIOGRAFÍA.....	 583

12.3.6. Cromatografía gas-sólido

Hasta aquí solo se ha hablado de la cromatografía gas-líquido, pero, como ya se ha indicado, existe *otra* cromatografía gaseosa: la *gas-sólido*. En ella, los gases se *adsorben* físicamente sobre sólidos, como el nombre de la técnica sugiere. Es útil para compuestos que no se retienen en columnas gas-líquido, como muchos gases atmosféricos (N_2 , O_2 , CO_2 , CO , NO_x , gases nobles...). Puede llevarse a cabo en columnas *abiertas* o de *relleno*. De estas, las llamadas *tamices molecular* separan las moléculas de gas *por su tamaño*, a diferencia de los *polimeros porosos*, que separan los gases *por su polaridad*.

Este tipo de cromatografía de gases se aplica muy raramente porque algunas moléculas polares quedan retenidas casi permanentemente y porque se obtienen picos con *colas* debido a particularidades del proceso de adsorción. (Se dice que es una *cromatografía no lineal*.)

12.4. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS

Cuando la fase móvil es líquida se pueden considerar varios métodos cromatográficos. Si es en columna se puede hablar de *cromatografía de reparto*, de *adsorción*, *iónica* y de *exclusión por tamaño*; si es en un plano existen las variedades de *capa fina*, en *papel* y *electrocromatografía*.

La primera cromatografía científicamente documentada, la de Tsvet, fue *líquida*. Inicialmente se llevaba a cabo en columnas de 0,5 a 5 m de longitud y diámetro de 1 a 5 cm, con partículas de relleno de unos 200 μm . El líquido caía por gravedad pero empleaba mucho tiempo en ello, incluso horas. Más tarde se aumentó la presión para acelerar el proceso, pero disminuía la eficacia. Finalmente se encontró una solución óptima: *usar rellenos de partículas muy pequeñas* (de menos de 10 μm) y *trabajar a altas presiones* para forzar el paso del disolvente, lo que requiere un instrumental mucho más complicado que la simple columna de vidrio inicial. La resolución mejoró mucho (las bandas son más estrechas) y por eso a esta versión actual de la cromatografía líquida, para diferenciarla de los métodos anteriores, se la denomina *de alta resolución* o de *alta presión*, y también de *alta eficiencia* o *alto rendimiento*, e incluso de *altas prestaciones*, aunque en realidad los laboratorios se suelen referir a ella por sus siglas en inglés: *HPLC*. Ya apenas se emplean las columnas clásicas, que han quedado relegadas a algunas operaciones de *preparación de muestra*; así, se emplean columnas abiertas clásicas para purificar y concentrar muestras por extracción. Existe también

una técnica intermedia entre la clásica y la HPLC llamada *cromatografía flash* que consiste en impulsar la fase móvil con aire comprimido.

La cromatografía líquida de alta resolución es la técnica cromatográfica *más aplicada*, ya que hay más muestras que cumplen las condiciones para ser separadas por esta variedad de la técnica que por la de gases. Resulta obligada con muestras líquidas *no volátiles o térmicamente inestables*. Es una técnica muy *cuantitativa* y sus límites de detección son bajos.

12.4.1. Instrumentos

Los instrumentos de cromatografía líquida de alta resolución (figura 12.10) han de construirse de modo especial para satisfacer todas las condiciones que la técnica requiere. Sobre todo, sus componentes deben resistir las *altas presiones* que se ejercen (centenares de atmósferas). Además, han de incluir un sofisticado sistema *desgasificador a vacío* porque la presencia de burbujas de aire ensancha las bandas. Este dispositivo puede ir acompañado de un filtro de polvo y partículas ya que, como se ha dicho, el tamaño de las partículas del relleno es extremadamente pequeño. Para poder ejecutar *programaciones de disolventes* es necesario también que los instrumentos dispongan de un sistema que permita cambiar de disolvente o mezclar de forma programada varios tomados de sendos recipientes.

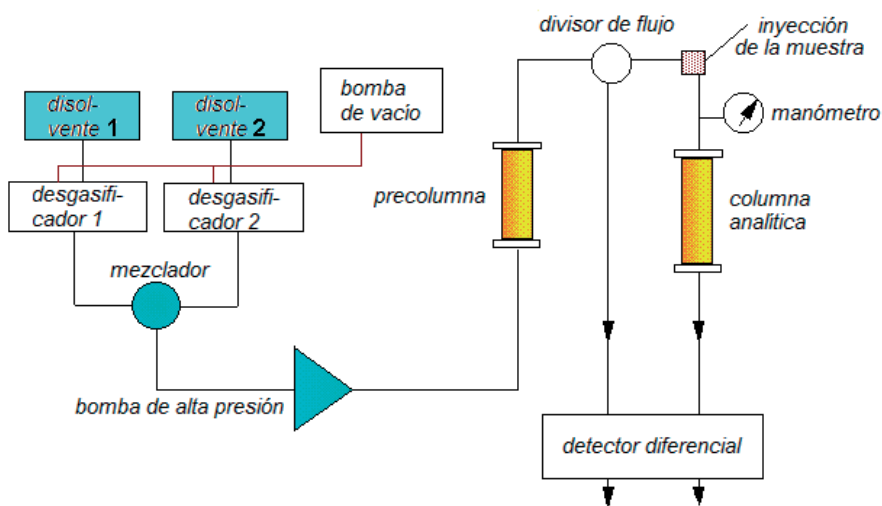


Fig. 12.10. Esquema de funcionamiento de un cromatógrafo de líquidos.

Como en cromatografía de gases, para conseguir que los experimentos sean repetibles ha de emplearse la misma cantidad de muestra que de patrones, y además ha de ser *muy pequeña*: desde décimas de microlitro a medio mililitro (si no, la columna se puede *sobrecargar*). La muestra se tiene que introducir evitando que el sistema se despresurice, para lo cual se emplean válvulas especiales. Estas tienen una *posición de carga*; después, la válvula se gira hasta la *posición de inyección* y eso hace que la muestra sea arrastrada por el flujo de la fase móvil.

Un inconveniente de la cromatografía de líquidos que no se da en la de gases es que las bandas tienden a *ensancharse* debido al paso de la muestra por varios conductos (por ejemplo, para llevar los eluidos al detector). Esto se debe a que dentro de un tubo el flujo de líquido es mayor por el centro que cerca de las paredes (ver la figura 11.18-abajo). Por ello hay que minimizar la longitud de los conductos dentro del aparato.

12.4.2. Columnas de cromatografía de líquidos

Las columnas son mucho más cortas que las de cromatografía de gases (de 10 a 30 cm), *pero mucho más resistentes* para soportar las presiones. Existe una gran variedad de formas y tamaños (figura 12.11). Suelen ser de acero, aunque también las hay de vidrio para presiones inferiores a 40 atmósferas. Su diámetro es de 5 a 10 mm. Se tiende a fabricarlas cada vez más pequeñas (las hay de menos de 10 cm de longitud y menos de 5 mm de diámetro, con las ventajas de una eficacia extraordinaria y el ahorro de disolvente). A la *columna analítica* propiamente dicha la suele preceder una *precolumna de sacrificio* que elimina materia en suspensión en los disolventes y ciertas especies de la muestra que se unen irreversiblemente a la fase estática. Por otro lado, los cromatogramas mejoran termostatisando la columna, pero pueden registrarse a temperatura ambiente.



Fig. 12.11. Juego de columnas para *cromatografía líquida HPLC*.