

PREFACIO

Este manual constituye las **Unidades Didácticas** de la asignatura **Técnicas Instrumentales en Química**, que se imparte en el tercer curso de la **Licenciatura de Ciencias Ambientales** de la **UNED**.

Su contenido es una revisión general de las *técnicas instrumentales* que se emplean en los laboratorios modernos para analizar muestras ambientales con fines tanto de *monitorización* como de *investigación*. Todo estudio químico de un sistema ambiental debe partir del conocimiento de *lo que el sistema contiene* (**análisis cualitativo**) y *en qué concentración está* (**análisis cuantitativo**). No es posible sin esa información saber qué *tratamientos* hay que aplicar para *restaurar* el sistema ni cómo evolucionan dichos tratamientos. No se puede estudiar cuál es la *dinámica fisicoquímica* (transporte, reactividad, degradación) de los contaminantes si se ignora cuáles son y en qué proporción están en cada momento.

Los *métodos clásicos* de análisis químico (gravimetrías y volumetrías) son *lentos* y a menudo *subjetivos*. Hoy día en los laboratorios de análisis de muestras ambientales esos métodos han quedado relegados y han sido sustituidos por el **análisis instrumental**, que como su nombre indica se realiza empleando *aparatos*. Estos pueden

medir muy variadas **propiedades fisicoquímicas** de las especies químicas, las cuales cabe relacionar con su naturaleza y con su concentración. Aunque en general los instrumentos son costosos, este inconveniente queda suplido con creces porque pueden realizar *en brevísimo tiempo* un análisis químico con una gran *precisión*, incluso cuando las muestras son tan complejas como las ambientales. Además, pueden hacerlo *in situ* (con *instrumentos portátiles* o *laboratorios móviles*) y de forma *continua* y *automatizada*.

Existen decenas de *métodos instrumentales* según el *principio fisicoquímico* de que se haga uso (medida de la absorción, emisión o dispersión –cambio de dirección– de la radiación; comportamiento de los iones al moverse en el interior de un campo magnético; respuesta de las especies químicas al elevar su temperatura; capacidad de la materia de generar corriente eléctrica o de conducirla, posibilidad de algunos compuestos de ser transformados en radiactivos...). En este manual se tratan de manera *introdutoria* los métodos que se emplean en la inmensa mayoría de los casos: *espectroscopía atómica, ultravioleta, infrarroja, Raman, de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, potenciometría, voltamperometría, conductimetría, coulombimetría, electrogravimetría, técnicas radioquímicas, térmicas y cromatográficas*, además de *métodos automáticos*. Dentro de cada método se ha tratado de explicar de forma *no por simplificada menos rigurosa* los principios que subyacen, así como su aplicación práctica en los laboratorios.

Por ello, este manual también puede resultar útil a los estudiantes de otras disciplinas que necesiten adquirir una visión general de las modernas técnicas instrumentales que se emplean en los laboratorios de análisis químico.

Los autores de este manual agradecerán a *todos sus usuarios* la comunicación (tfqma@lajarda.com) de cualquier errata, comentario, sugerencia, crítica o error que puedan detectar. Estos se recogerán en la *web* del libro (www.lajarda.com/tfqma), donde también aparecen copias de buena parte del material web recomendado y *enlaces* a este material. La intención primordial ha sido escribir una obra que el *alumno a distancia* pueda estudiar por sus propios medios si se viera precisado a ello. Toda contribución a mejorar futuras ediciones de este manual para lograr más eficazmente el cumplimiento de estos fines será bienvenida.

Organización de la obra

Este libro se divide en 12 temas que se pueden clasificar en **seis Unidades Didácticas**, cada una formada por dos temas.

La **primera Unidad** (temas 1 y 2) presenta un conjunto de las *herramientas experimentales y teóricas* que es necesario emplear en algún momento del análisis químico. Analizar instrumentalmente una muestra no es simplemente *ponerla en el instrumento de medida*. Primero hay que *tomarla*, y esa no es una tarea trivial porque hay que garantizar que la muestra recogida sea *representativa del sistema del que se toma*. Por otro lado, las muestras ambientales *suelen ser muy complejas*, lo que dificulta el análisis de las especies de interés. Por ello hay que *tratarlas*, de modo que se puedan separar de las demás para determinar su concentración sin *interferencias*. De estos aspectos del análisis (*muestreo y preparación de la muestra*) se ocupa el tema 1. En segundo lugar no se pueden aceptar los resultados de un análisis sin *espíritu crítico*. El analista comete errores y los instrumentos también son susceptibles de ello. Es preciso, pues, adquirir *elementos de juicio estadísticos* para conocer hasta qué punto se puede estar seguro de que los errores no superan (probabilísticamente hablando) un valor máximo.

Las demás partes del libro tratan propiamente las técnicas instrumentales a disposición del químico ambientólogo para estudiar la contaminación química del medio. La **segunda Unidad** la forman los temas 3 y 4, dedicados fundamentalmente a las *técnicas espectroscópicas* que permiten realizar (sobre todo) *análisis elementales*: la **espectroscopía atómica** (*absorción, emisión y fluorescencia*) y la de **fluorescencia de rayos X** (con un importante apartado en el tema 4 dedicado a la **difracción de los rayos X**).

Los temas 5, 6, 7 y 8 (**tercera y cuarta Unidades**) presentan las familias de técnicas espectrométricas *moleculares*: la **espectroscopía ultravioleta-visible** (*absorción y fluorescencia*), las **espectroscopías vibracionales** (**infrarrojo** y **Raman**), la **espectroscopía de resonancia magnética nuclear** y la **espectrometría de masas**. Cada una de ellas tiene sus propios y específicos fundamentos (estudio de transiciones electrónicas, de vibraciones moleculares, de transiciones nucleares y de interacción de los iones en movimiento con un campo magnético, respectivamente). Pero todas tienen las mismas aplicaciones: detectar *especies moleculares* y cuantificarlas.

La **quinta Unidad** (temas 9 y 10) se dedica a las *técnicas electroquímicas*, cuyos fundamentos son radicalmente distintos a los de las anteriores. Consisten en sacar partido analítico de la relación entre *química y electricidad*. Se trata de la **potenciometría**, la **electrogravimetría**, la **culombimetría**, la **voltamperometría** y la **conductimetría**.

En la **sexta Unidad**, el tema 11 recoge dos familias de técnicas muy especiales: las **radioquímicas** (fundamentales en medio ambiente) y las **térmicas**, menos aplicadas

pero imprescindibles en estudios específicos relacionadas con el *calor* y la *temperatura*. Además se ha querido hacer una *revisión introductoria* a los **métodos automáticos de análisis**, que son los que se emplean en los laboratorios para analizar *rutinariamente* muchas muestras y en el medio (*in situ*) para monitorizar un sistema con *poca intervención humana*.

Finalmente, el tema 12 está dedicado a las técnicas de separación (**cromatografía** y **electroforesis**). Puede considerarse el tema más importante de todos porque las técnicas cromatográficas requieren del concurso de todas las demás explicadas en los 11 temas anteriores para realizar el *análisis completo de unas muestras tan complejas como las ambientales*.

Estructura de los temas

Cada tema arranca con un GUIÓN-ESQUEMA que expone los contenidos que se van a desarrollar, el orden en que se va a hacer y la *jerarquía de los conceptos*. A continuación, una breve INTRODUCCIÓN resume el tema, lo contextualiza en la obra completa y lo relaciona con los demás. Ahí también se dan RECOMENDACIONES DE ESTUDIO para que el alumno centre su atención en los aspectos más importantes, y asimismo se enumeran los OBJETIVOS específicos del tema.

Seguidamente se desarrollan los CONTENIDOS. La exposición de las *técnicas instrumentales fisicoquímicas* requiere el dominio de un lenguaje y unos conceptos químicos y físicos que no todos los alumnos de Ciencias Ambientales pueden poseer. Se ha tratado por ello de presentar estos contenidos *imprescindibles* de forma sencilla y resumida, incluso amena en ocasiones, pero sin renunciar al *rigor científico* (aunque reduciendo el formulismo matemático al estrictamente necesario). En cada tema, una vez puestas estas bases teóricas se pasa a *las aplicaciones* y, en particular, a las *ambientales*. Para la mejor comprensión de los contenidos se han incluido más de 250 *figuras, esquemas y tablas*, buena parte de elaboración propia o adaptados.

Todos los temas se cierran con una pequeña lista de LIBROS y WEBS útiles para profundizar en aspectos concretos. En algunos casos se facilitan direcciones de *calculadoras en línea* y *software* de interés. Seguidamente, una relación de PALABRAS CLAVE resalta los conceptos que el alumno debería tener claros antes de abordar el siguiente tema.

Para afianzar el aprendizaje y comprobar los conocimientos adquiridos se proponen después de cada tema unas ACTIVIDADES y unos EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN, tanto en forma de preguntas *test* como de *problemas numéricos*. Algunas activi-

dades son sencillos experimentos “caseros” al alcance de todos. Al final del libro se pueden encontrar las SOLUCIONES DE LOS EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN Y COMENTARIOS A LAS ACTIVIDADES.

Completan este volumen la BIBLIOGRAFÍA empleada, incluidas las fuentes de las figuras y tablas, así como un GLOSARIO de términos fisicoquímicos para una consulta rápida.

Consejos para el estudio

El alumno comprobará que este libro contiene *muchos detalles* sobre la *aplicación práctica* (es decir, en el laboratorio) de las *técnicas instrumentales fisicoquímicas*. Su inclusión tiene como objetivo que *el alumno perciba la complejidad de estas técnicas* y la enorme cantidad de factores que hay que tener en cuenta. *No es necesario que los memorice*, pero sí que reflexione críticamente sobre todos estos aspectos concretos. Si en algún momento de su carrera profesional el futuro ambientólogo ha de usar los aparatos descritos debe recordar que aunque la mayoría se ponen en marcha “pulsando un botón” su funcionamiento interno es complejo y hay que entenderlo para detectar posibles fallos y conocer sus limitaciones.

Es fundamental que el alumno dedique especial atención a los *aspectos aplicados de las técnicas*, también *sin necesidad de memorizarlos*, y lo mismo a los contenidos puramente teóricos. Es imprescindible que al terminar el estudio del tema sepa *a qué se aplica cada técnica y cuáles son sus ventajas y limitaciones*; qué partido se puede sacar de cada una de ellas en estudios ambientales. Lo que se pretende, en definitiva, es que el futuro ambientólogo adquiera una *base crítica* para poder *valorar la significación* de los resultados del análisis fisicoquímico de una muestra ambiental proporcionados por un laboratorio.

JOSÉ M^a GAVIRA VALLEJO

ANTONIO HERNANZ GISMERO

Agosto de 2007

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. 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.....	67
1.4.2.2. Disolución de especies inorgánicas	69
1.4.2.3. Concentración.....	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. <i>Método de la adición de patrones</i>	110
2.8.4.2. <i>Método del patrón interno</i>	112
2.8.4.3. <i>Falta de linealidad</i>	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. ESPECTROSCOPÍA 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 auxócromos.....	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- ^1H	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. Electroodos 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. Electroodos 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 químico.....	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
GUIÓN-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. Acoplamientos 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. <i>De reparto</i>	545
12.4.4.2. <i>De adsorción</i>	546
12.4.4.3. <i>De intercambio iónico</i>	547
12.4.4.4. <i>De exclusión por tamaño</i>	548
12.4.5. Cromatografía en capa fina.....	549
12.4.5.1. <i>Análisis químico por cromatografía en capa fina</i>	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

1.1. CUANDO LA CIENCIA NO EXPLICA LA EVIDENCIA

En la actualidad se dispone en los laboratorios de infinidad de procedimientos para determinar con extraordinaria exactitud la composición química de una muestra. Se pueden *identificar* y *cuantificar* especies atómicas y moleculares que estén mezcladas con otras en una proporción de una parte por mil millones (es decir, un gramo en un millón de kilos), e incluso menos. Y a pesar de ello es perfectamente posible que el estudio de un sistema medioambiental *no revele la existencia de una sustancia contaminante cuya presencia es evidente* o bien dé una medida desproporcionada de su abundancia.

Considérese el siguiente caso. Los bañistas de una playa cercana a un puerto comercial están convencidos de que la arena está contaminada por el combustible de los buques, ya que *les huele a gasolina*, según dicen. Uno de los usuarios decide comprobarlo. Como ha oído que las modernas técnicas instrumentales requieren solo miligramos de muestra, toma unos granos, los envuelve en un papel de periódico y a las dos semanas los lleva a analizar. Al recibir los resultados su sorpresa es mayúscula: *no hay trazas de hidrocarburos en la muestra*. ¿Se puede afirmar, entonces, que *la playa no está contaminada*, a pesar de que resulta evidente lo contrario?

Quizá lo primero que se piense ante tan sorprendente dictamen técnico es que *algo han hecho mal los analistas*. Sin embargo, la casuística demuestra que *los grandes errores analíticos proceden de etapas previas a la llegada de la muestra al laboratorio*. Algunas o todas las siguientes razones pueden explicar, en este caso, la discrepancia entre la ciencia y la evidencia.

- No se ha recogido la muestra según el protocolo correcto. Una playa, como casi todo sistema ambiental, es químicamente *heterogénea*. Esto significa que está constituida por multitud de sustancias químicas cuya concentración no es la misma en todos los puntos del sistema. Hay que emplear, por tanto, un método de recogida de muestras (*muestreo*) que proporcione la *distribución* de las especies de interés o *analitos* (es decir, *su concentración en cada unidad de espacio o tiempo del sistema*) o bien dé la *concentración media*. Además, la primera regla de un muestreo apropiado es *recoger varias muestras*, y en el ejemplo considerado no se ha cumplido.
- No se ha almacenado la muestra adecuadamente, o bien se ha esperado demasiado *tiempo* antes de hacer el análisis; o se ha *conservado* a temperatura excesivamente alta. Todas estas circunstancias pueden producir el mismo error:

la evaporación del supuesto hidrocarburo que contiene la arena. Este también puede haber sido absorbido por el papel en que se envolvió.

- Es posible que se hayan cometido errores en los tratamientos previos (*pretratamientos*) a los que la muestra se ha sometido. Los tratamientos de las muestras son habituales antes del análisis; se trata de su *limpieza, extracción, preconcentración*, paso por *columnas*, etc.

Por supuesto, también podría haber sucedido que una vez en el laboratorio no se haya empleado la *técnica* o el *método analítico* correctos, o se hayan aplicado mal. Pero la experiencia enseña que en general la magnitud de este error suele ser mucho menor que la de los anteriores. De hecho, se estima que el error en el *muestreo* puede llegar a ser del 1000% mientras que el de la fase del *análisis instrumental* no suele ser mayor del 1%.

De todo ello se puede inferir lo trascendente que resulta que las muestras sean correctamente *tomadas*, siguiendo los *protocolos* para ello establecidos, basados en *crioterios estadísticos correctos*, y posteriormente *conservarlas y transportarlas* de modo que *no se pierdan o alteren*. En este tema se tratan los métodos de muestreo estadísticamente fiables, recomendaciones de almacenamiento y transporte y cómo hay que preparar la muestra de cara a su determinación analítica. Todas estas consideraciones han de estar contempladas dentro de un *plan*, necesario en cualquier proceso de análisis en el medio ambiente.

1.2. RECOGIDA DE MUESTRAS

El sistema ambiental cuya composición se quiere conocer puede ser más o menos *homogéneo* o, por el contrario, muy *heterogéneo*. Los sistemas heterogéneos pueden presentar una gran *variabilidad* en cuanto al *número de especies que contienen* o en lo que se refiere a la *concentración* de una determinada especie en distintos puntos (*variabilidad espacial*), o en ambos factores. Es el caso, sobre todo, de los sistemas ambientales sólidos o semisólidos (suelos, lodos, basuras...), pero también de algunos ríos, lagos y otros sistemas líquidos. Por ejemplo, una balsa de retención de residuos pecuarios suele estar compuesta por sobrenadantes, líquido más o menos turbio y sedimentos. Incluso la atmósfera puede presentar una variabilidad considerable, sobre todo cuando el aire lleva muchas partículas en suspensión. Para complicar más las cosas muchos sistemas son *homogéneos para unas especies y heterogéneos para otras*.

2.1. LA IMPORTANCIA DE MEDIR BIEN

Imagínese que se acusa a cierta industria de estar vertiendo a un río un metal pesado en concentración superior a la que tolera la ley. Realizado el correspondiente análisis químico este arroja una gran incertidumbre a la hora de dictaminar si realmente se puede encausar a la industria por contaminar o no, ya que la concentración admitida es 0.200 $\mu\text{g/L}$ y la medida analítica es 0.202 $\mu\text{g/L}$. ¿Basta esa diferencia para que se emprenda un proceso penal? ¿Cómo se puede estar *absolutamente seguro* de que la concentración calculada es esa *exactamente*? Muchas etapas del análisis podrían haber introducido errores fatales...

Los resultados analíticos pueden ser incorrectos por muy diversas razones. He aquí algunos motivos que sembrarían la duda:

- ¿Se han tomado suficientes muestras? ¿Se ha muestreado adecuadamente toda el área de interés (espacial y temporalmente)?
- ¿No puede haber sucedido, por ejemplo, que analizando cuatro alícuotas para calcular la media y habiéndose obtenido los valores 0.199, 0.197, 0.198 y 0.214 no se haya descartado juiciosamente el cuarto valor como claro sospechoso de ser erróneo por su gran diferencia con los demás?
- ¿No es posible que la técnica empleada dé también respuesta *positiva* a otro metal, con lo cual la concentración medida será la suma de las de ambos? Es decir, ¿alguna *interferencia* no habrá falseado el resultado?
- ¿No se habrá *contaminado* la muestra con una cantidad adicional de metal introducido inadvertidamente en ella (por ejemplo usando una herramienta recolectora fabricada del mismo metal)?
- ¿No estaría *descalibrado* el instrumento?
- ¿Se ha tenido en cuenta –y corregido– el posible error propagado por los *cálculos matemáticos*?

Las causas posibles de error son, pues, muchas y diversas. Algunas derivan de una mala práctica; otras son inherentes al proceso de medida y se pueden tratar matemáticamente mediante las adecuadas herramientas *estadísticas*.

Supóngase que empleando una balanza analítica un operario experto ha preparado una disolución que contiene 0.200 moles por litro de cierta especie química. Por supuesto, *es imposible tener la seguridad absoluta* de que ese sea el *valor verdadero* de

dicha medida. En realidad, *siempre es imposible conocer el valor verdadero*. Ahora bien, admítase que, *razonablemente*, es *muy probable* que el error que haya podido cometer sea despreciable. Si a otro operario se le entrega esta disolución (cuya concentración *no* se le da a conocer) y se le pide que mida su concentración por cualquiera de las técnicas que aborda este manual lo más probable es que encuentre un valor que no sea exactamente 0.200, *sino más o menos próximo a ese*. Es decir, lo normal es que cometa cierto *error* en la medida analítica.

En un proceso en varias etapas el error es la suma de los errores cometidos en cada etapa; es lo que se llama *propagación del error*. De ahí la importancia de evitar o minimizar los errores en el muestreo y los tratamientos previos, que son las etapas más susceptibles. La experiencia y las matemáticas se han aunado para diseñar los procedimientos analíticos adecuados que minimicen los errores. El conjunto de los métodos estadísticos que permiten diseñar procedimientos de medida y experimentos óptimos para proporcionar la máxima y más fiable información mediante el análisis de datos químicos forma parte de la ciencia llamada *Quimiometría*.

2.2. UNIDADES DE MEDIDA

En medio ambiente las concentraciones de los analitos de interés se suelen medir en muy diversas unidades. En la tabla 2.1 se clasifican estas unidades según el estado físico de la muestra. Conviene advertir que en los textos de lengua inglesa la unidad *partes por millardo* (mil millones) se denota por *ppb* (*parts per billion*) y que en muchos libros españoles estas palabras se traducen erróneamente por *partes por billón*.

Tabla 2.1. Unidades usuales de concentración en medio ambiente.

Estado físico	Unidad	Definición
Líquido (disoluciones acuosas, sobre todo)	Molaridad	moles de soluto / litros de disolución
	Molalidad	moles de soluto / kilogramos de disolvente
	Fracción molar	moles de soluto / moles de disolución
	Porcentaje en peso	(peso de soluto / peso de disolución) × 100
Gas (aire)	Partes por millón (ppm) en peso	una unidad de peso del soluto en 10 ⁶ uds. de peso de la disolución
	Partes por millardo en peso	una unidad de peso del soluto en 10 ⁹ uds. de peso de la disolución
	Peso por volumen	peso del gas analito por unidad de volumen de aire (habitualmente, en µg/m ³)
	Partes por millón (ppm) en volumen	una unidad de volumen del gas analito en 10 ⁶ uds. de volumen de aire

3.1. METALES PESADOS, METALES *QUE NOS PESAN*

A mediados del siglo pasado, en un pequeño pueblo costero japonés llamado Minamata empezaron a ocurrir cosas muy extrañas: los gatos se “suicidaban” arrojándose al mar, las aves caían a plomo del cielo y las personas sentían entumecimiento en todos sus miembros, hablaban torpemente y su visión se nublaba. Con el paso del tiempo estas alteraciones neurológicas se fueron agravando. En 1959, tras numerosos estudios, los investigadores pudieron determinar que la causa de estos males era el consumo de peces contaminados con un compuesto orgánico de mercurio, metal que estaba vertiéndose a la bahía desde 1932. Resultaron afectadas en total 3000 personas de las cuales murieron más de 100.

Este fue uno de los episodios conocidos más graves de contaminación ambiental producida por metales pesados, pero a lo largo de la historia se han dado otros muchos casos de vertidos de antimonio, cobre, cadmio, plomo, cromo... Sin ir más lejos, en 1998 la rotura de la balsa de estériles de una mina pirítica en Aznalcóllar (Sevilla) ocasionó el derrame de 4500 millones de litros de agua y lodos de metales pesados (sobre todo Zn) en el río Guadiamar, en el límite del parque nacional de Doñana, lo que causó la contaminación del cauce y suelos ribereños a lo largo de 60 kilómetros y una grave mortandad de fauna y flora.

Cuando ocurre un suceso de este tipo los científicos deben evaluar los daños determinando los metales contaminantes y sus concentraciones. Para ello, una de las técnicas analíticas que emplean es la **espectroscopía atómica**, objeto de este tema. En el caso concreto de Aznalcóllar la técnica de la espectroscopía atómica permitió detectar y cuantificar la presencia excesiva de 25 metales pesados.

En muchas ocasiones interesa conocer de una muestra *los elementos químicos de que está formada*, independientemente de cómo estén unidos estos elementos para formar moléculas dentro de la muestra. Es decir, se quiere determinar la *composición elemental* de la muestra, tanto *cualitativa* (qué elementos hay) como *cuantitativa* (cuánto hay de cada elemento). En esto consiste el *análisis elemental*. La espectroscopía atómica es una técnica que produce excelentes resultados en análisis elemental en proporción al esfuerzo y al coste. Según cómo se aplique la técnica se puede distinguir entre espectroscopía de **emisión** y de **absorción** atómicas, siendo la primera, en general, más útil para identificar elementos y la segunda para cuantificarlos. Una tercera variedad de la técnica, en cierto modo híbrida de las otras dos, se llama de **fluorescencia atómica**.

3.2. ESPECTROS

El elemento químico helio no se descubrió en nuestro planeta, sino en el Sol. *¿Pero es que fue alguien allí a tomar muestras?* Para poder explicar cómo se hizo el descubrimiento se requiere una introducción histórica sobre los comienzos de la *espectroscopía* y una revisión de conceptos fundamentales sobre la estructura del átomo.

A mediados del siglo XIX se había constatado que al poner en una llama algunas sales inorgánicas (como la sal común) estas emitían luz de un color que resultaba característico. Pronto se relacionó el color con la composición química. Así, muchas sales sódicas volvían la llama de color amarillo-anaranjado, comprobándose también que el sodio puro le daba esa tonalidad. Los compuestos potásicos dan color lila; los de litio, rojo; los de bario, verdoso; etc. (obsérvese la figura 3.1). Se vio que también se emitían luces coloreadas si la sustancia se sometía a la descarga de un arco eléctrico o a otros métodos de excitación energética.

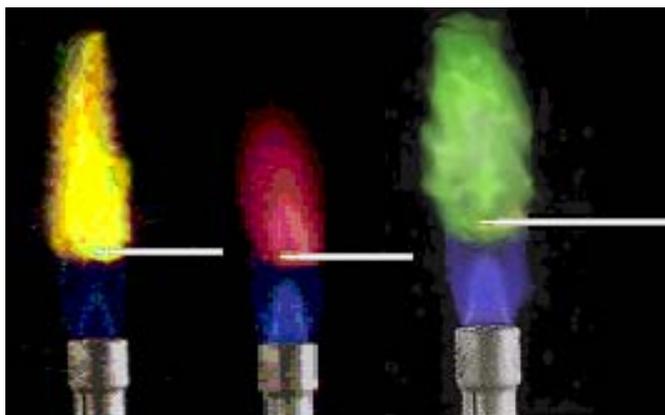


Fig. 3.1. Color que dan a la llama sendos alambres de platino mojados en disoluciones que contienen sodio (amarillo), litio (rojo) y bario (verde).

Profundizando en estos experimentos se hizo pasar por un prisma la luz que emitía cada sustancia química a la llama o al someterla a descargas eléctricas. El prisma es un instrumento óptico capaz de *descomponer la luz en sus colores constituyentes*. Por ejemplo, el prisma descompone la luz blanca del Sol en los colores del arco iris como lo ilustra la figura 3.2. Ello indica que esta luz está compuesta por “diferentes tipos de rayos” que el prisma es capaz de separar o *dispersar* dirigiéndolos a distintas direcciones. (Por eso se dice que es un *monocromador*.)

4.1. UNOS RAYOS INQUIETANTES

Las técnicas de absorción, emisión y fluorescencia atómicas tratadas en el tema anterior se basan en la atomización de la muestra, lo que implica su destrucción. Por lo tanto, si es muy valiosa –una obra de arte por ejemplo– o muy rara y se quiere conservar para futuros estudios no cabe analizarla mediante aquellas técnicas. Existen dos técnicas que permiten obtener análogos resultados sin alterar la estructura molecular de la muestra: la **fluorescencia** y la **difracción de los rayos X**.

Esta radiación electromagnética fue llamada así por su descubridor, Wilhelm Röntgen (1895) debido a su *extraña naturaleza*, casi “fantasmal”, ya que observó que podía atravesar determinados materiales aparentemente sin dañarlos. Pasaban a través de los músculos y dejaban los huesos a la vista. Inmediatamente se comprendió que esta propiedad revolucionaría la medicina. La figura 4.1 es una de las primeras radiografías que se obtuvo.



Fig. 4.1. Los rayos X son muy penetrantes, pudiendo pasar a través del cuerpo; en este caso, la mano (con anillo de casada) de la señora Röntgen, en 1896.

Pero aquí se no se van a tratar las aplicaciones médicas de los rayos X, sino *las físicoquímicas y analíticas*, que son múltiples. Mediante técnicas basadas en los rayos X se descubrieron nuevos elementos químicos, como el hafnio y el renio; se ordenó definitivamente la tabla periódica al entenderse el concepto de *número atómico*; se dilucidó la complicada estructura del ADN y se analizó *in situ* la composición elemental de rocas marcianas, por citar varios logros de estas técnicas que permiten también identi-

ficar la *estructura cristalina* de muchas especies químicas y medir las concentraciones de buena parte de los elementos de una muestra *esencialmente sin destruirla*.

La fluorescencia de rayos X es sobre todo una técnica de *análisis elemental* que, como se verá, no requiere la atomización previa de la muestra; la difracción permite identificar tanto sus elementos como sus especies moleculares, también sin alterarla. Por ejemplo, mediante fluorescencia se puede identificar y cuantificar arsénico en un suelo; pero con la técnica de la difracción se puede *especiar* este elemento distinguiendo si está en forma de arsenolita (As_2O_3), rejalgar (AsS), arsenopirita (FeAsS), etc. Este tipo de información es de gran utilidad en medio ambiente porque algunos metales pesados como el arsénico son tóxicos cuando se presentan como iones libres o formando ciertos compuestos, *pero no en otros*; aparte de que sus propiedades de interacción con el medio (permeación, degradación, etc.) también son diferentes.

Además de la difracción y la fluorescencia existe una técnica basada en la **absorción de rayos X**, con varias modalidades. Esta también sirve para especiar porque proporciona información sobre el *entorno químico* de los átomos. Así, mediante absorción de rayos X se pueden diferenciar claramente los óxidos de manganeso MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 .

En la primera parte de este tema se tratan la fluorescencia y la absorción; en la segunda la difracción. Es útil comenzar explicando cómo se puede producir un haz de rayos X.

4.2. CÓMO SE GENERAN LOS RAYOS X

Para entender cómo puede generarse radiación X que sirva de fuente de excitación para una muestra y de qué modo interacciona esta radiación con la materia es preciso considerar primero cómo se distribuyen los electrones en los átomos en *capas* y *subcapas*; esto es, la *configuración electrónica* de los átomos. Después es necesario tratar por qué procedimientos es posible arrancar electrones de capas internas de los átomos.

4.2.1. Capas y subcapas electrónicas

El hidrógeno tiene la configuración electrónica más simple de todos los elementos químicos; como se vio en el tema anterior (apartado 3.4) un único electrón se halla en un orbital de simetría esférica alrededor del núcleo. La configuración del helio es muy

5.1. CUANDO LOS ANÁLISIS QUÍMICOS PRESENTAN *BUEN COLOR*

Un operario de laboratorio dejó sobre una mesa sendas muestras de cloruro de cobalto, sulfato de cobre, cloruro de níquel y cloruro de cobre (figura 5.1), identificándolas con unos papelitos que una desafortunada corriente de aire hizo volar. Para poder etiquetar de nuevo las muestras pidió ayuda a un químico analítico. Este resolvió el problema en cuestión de segundos. ¿Qué “técnica analítica” empleó? Sencillamente detectó los compuestos químicos por su *color*. ¿Qué “detector” usó? Su *ojo*.



Fig. 5.1. Algunas muestras pueden identificarse por su color (de izquierda a derecha: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

El descuidado trabajador preparó después las tres disoluciones de antocianina de concentraciones 0.01, 0.02 y 0.03 M que se muestran en la figura 5.2. Olvidó etiquetarlas pero suponiendo (correctamente) que la intensidad de color era proporcional a la concentración pudo distinguirlas.

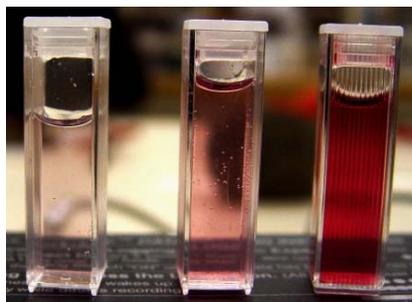


Fig. 5.2. Tres disoluciones de distinta concentración del pigmento antocianina.

Finalmente hubo de preparar dos disoluciones (*incoloras*) de acetona en tetracloruro de carbono de distinta concentración. Al día siguiente no pudo saber cuál era la más diluida cuando se la pidieron. Habría solucionado el problema registrando los *espectros de absorción ultravioleta* de las muestras ya que se sabe que cuanto más radiación

de este tipo absorbe una especie molecular más concentrada está en una muestra. Se trata de medir la cantidad de luz ultravioleta (o visible) que la muestra es capaz de absorber. Este es el fundamento de la **espectroscopía de absorción ultravioleta-visible**. La técnica tiene dos complementarias de *emisión* llamadas de **fluorescencia molecular** y **fosforescencia**. Las tres son el objeto principal de este tema.

En los dos temas anteriores se han estudiado técnicas espectroscópicas que permiten determinar los *elementos químicos* de que está formada una muestra. Son muy útiles para saber, por ejemplo, si una muestra ambiental contiene Hg. Pero –excepto la difracción de rayos X– en general no aportan información sobre la *especie molecular* de la que el Hg forma parte: Hg_2Cl_2 , metilmercurio, dimetilmercurio... O permiten determinar que la muestra contiene, quizá, C, H, O y S, pero no discernir si se trata de un insecticida o restos de pelo de un animal. Para averiguar *qué moléculas hay en una muestra* se necesita una *técnica molecular*. En este y los siguientes temas se estudiarán distintas técnicas de **espectroscopía molecular**, empezando aquí con la basada en la *absorción y emisión de radiación por las moléculas en la regiones electromagnéticas visible y ultravioleta*.

Para empezar conviene preguntarse *por qué las cosas tienen color*. En general, los objetos deben su color a que *absorben* parte de la radiación que los ilumina, reflejando o transmitiendo la restante. Lo que ve el ojo es *la suma de las radiaciones no absorbidas*. Por ejemplo, el colorante alimentario tartracina absorbe fuertemente fotones de las regiones azul y violeta del espectro electromagnético reflejando los colores restantes (del verde al rojo). Estas radiaciones las percibe el ojo, en suma, como amarillo-anaranjadas. Se dice que el ojo ve el color *complementario* al absorbido. Para conocer fácilmente cuál es el color complementario a otro es útil recurrir al llamado círculo cromático de la figura 5.3. En él los colores diametralmente opuestos son complementarios entre sí.

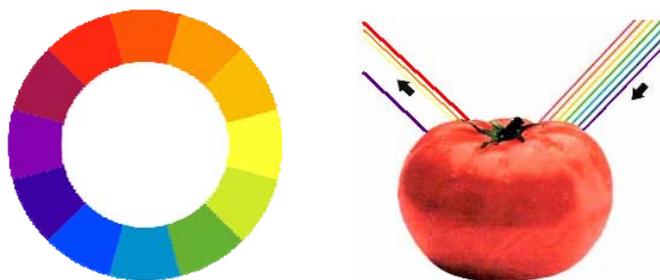


Fig. 5.3. Círculo cromático de complementariedad de colores y explicación de por qué el ojo ve de color rojo un tomate. La razón es que este absorbe sobre todo radiaciones verdes y azules y refleja las demás.

6.1. DIME CÓMO VIBRAS Y TE DIRÉ QUIÉN ERES

Las moléculas están constituidas por átomos enlazados. Obviamente ni los átomos son “bolitas” ni los enlaces son “muelles”, y sin embargo unos y otros se comportan *como si lo fuesen*. Los átomos de moléculas gaseosas, líquidas y sólidas vibran continuamente en torno a posiciones de equilibrio y este movimiento de vibración no se detiene ni siquiera cuando la temperatura alcanza el cero absoluto. La figura 6.1 ilustra un modelo estructural de este tipo para los átomos en un cristal.

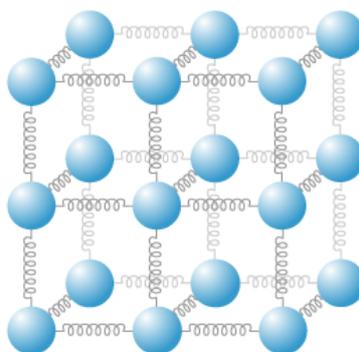


Fig. 6.1. Los átomos de un sólido cristalino se pueden considerar conectados unos a otros por muelles, como ilustra este modelo simplificado.

El movimiento vibratorio de los átomos no es caótico. Al contrario, responde a ciertas leyes que la mecánica cuántica ha podido deducir con la ayuda de la teoría ondulatoria clásica. Este movimiento lleva asociado una *energía* que por su origen se llama *vibracional*. La energía vibracional de una molécula está *cuantizada*, lo que quiere decir que cada molécula que tiene un cierto valor de energía en su *estado de vibración fundamental* pero puede *absorber* una *bien determinada* cantidad de energía exterior para pasar a algún *estado vibracional excitado*. La energía necesaria para producir este tipo de transiciones queda en la región electromagnética infrarroja.

Se comprenderá que este fenómeno da lugar a un nuevo tipo de espectroscopía que por la magnitud de la energía implicada se denomina **infrarroja (IR)**. Sus aplicaciones analíticas tienen el mismo fundamento que la espectroscopía UV-visible pero la infrarroja presenta algunas ventajas sobre esta. Una de ellas es que el riesgo de descomposición de los analitos es mucho menor porque la radiación IR es *menos energética* que la UV, de modo que no es capaz de provocar transiciones electrónicas en una

molécula. (Un ejemplo de los efectos indeseables de la radiación UV es la formación de ozono troposférico en ambientes urbanos contaminados.) Otra ventaja es que los espectros IR son muy ricos en información tanto cualitativa como cuantitativa de la mayoría de las moléculas *en cualquier estado físico*.

Dentro de la técnica de **absorción infrarroja** cabe distinguir tres modalidades según la región electromagnética: *IR medio* (la más común), *IR próximo* e *IR lejano*. Por otra parte también existe una técnica de **emisión IR** pero se hace poco uso de ella. Relacionada con la infrarroja está la **espectroscopía Raman**, cuyas bases se asientan igualmente en el fenómeno de la vibración de las moléculas.

Como se mencionó en el apartado 5.3.2, además del movimiento de vibración las moléculas *también rotan y se trasladan*. La traslación es un fenómeno que no tiene aplicaciones analíticas, pero la rotación sí y es el fundamento de la **espectroscopía de microondas**, que también se trata en este tema.

6.2. MOVIMIENTOS VIBRATORIOS Y FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Una molécula individual de agua perteneciente a un conjunto de ellas se traslada, rota y sus átomos vibran. La vibración es muy compleja pero la teoría del movimiento oscilatorio ha permitido deducir que puede considerarse *la combinación de solo tres movimientos vibratorios muy simples*. Estos se muestran en la figura 6.2, donde se dan dibujado flechas para ilustrar cómo se mueven los átomos en cada una de los tres modos de vibrar.

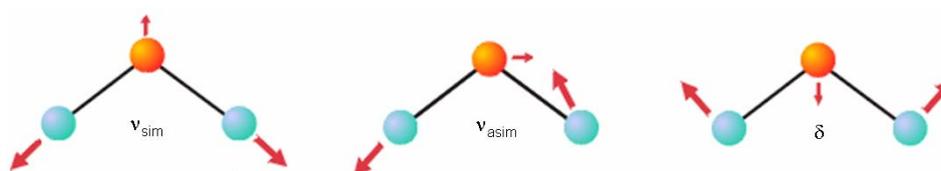


Fig. 6.2. Las *tres* formas básicas de vibración de la molécula de agua según se puede deducir de la teoría del movimiento oscilatorio: tensión simétrica de los enlaces (se simboliza por v_{sim}), tensión asimétrica (v_{asim}) y flexión (δ). La esfera central de cada molécula representa el átomo de oxígeno; las otras, los de hidrógeno.

La vibraciones de la izquierda y centro de la figura 6.2 se llaman de *tensión* porque su efecto es alargar y contraer alternativa y periódicamente los enlaces O-H; la de la izquierda es una tensión *simétrica* porque ambos enlaces se estiran (y encogen)

7.1. IMÁGENES DE IMANES

Las palabra *resonancia* evoca en la mayoría de las personas la técnica médica que está sustituyendo a los rayos X en la exploración del cuerpo humano con las grandes ventajas de no ser *invasiva* y no emplear radiación ionizante (figura 7.1). Pero antes de encontrar aplicación en los hospitales, desde que se descubrió la *resonancia magnética nuclear (RMN)* a finales de la década de los 30 hasta la fecha este fenómeno ha dado enormes frutos en los laboratorios químicos.

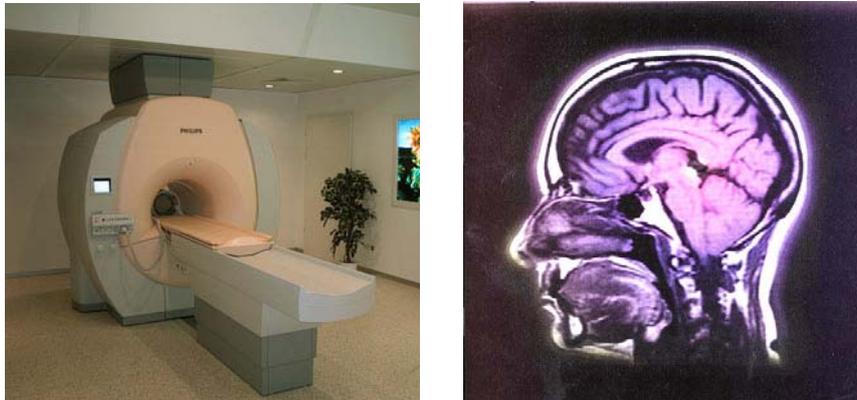


Fig. 7.1. Equipo para la obtención de imágenes del interior del cuerpo humano por resonancia magnética nuclear y una de las imágenes.

A diferencia de la técnicas tratadas hasta aquí, que se basan en la absorción y emisión de radiación por *átomos* y *moléculas*, en la RMN son los *núcleos atómicos* los que absorben. La RMN se basa en la propiedad que tienen los núcleos de comportarse como *imanes*. Para provocar el fenómeno se necesita mantener la muestra dentro de un campo magnético *muy intenso* e irradiarla al mismo tiempo con fotones de energía *muy baja* (en la región de las ondas de radio y de VHF y UHF). Una peculiaridad de la técnica es que normalmente *solo se analiza un elemento químico de cada molécula*, aunque de su comportamiento se deduce información sobre los demás.

Existen muchas variedades de esta técnica, pudiéndose establecer una primera clasificación en función del *núcleo analizado*. Las más empleadas son la **resonancia magnética nuclear de protones** (RMN- ^1H) y la de **carbono 13** (RMN- ^{13}C). Relacionada con la RMN está la **resonancia paramagnética electrónica**, de la que se dan unas pinceladas al final del tema.

7.2. TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS NUCLEARES

El *núcleo* de un átomo está formado por partículas sin carga (neutrones) y con carga positiva (protones), lo que hace que en conjunto el núcleo esté cargado positivamente. Como se sabe, casi todos los elementos químicos se presentan en variedades llamadas *isótopos*. Por ejemplo, el hidrógeno tiene tres: el propio *hidrógeno*, el *deuterio* y el *tritio*. Estos se diferencian en la *composición de sus núcleos*. El número de electrones y su distribución es el mismo en los tres, y asimismo lo es el número de protones; lo que varía de unos isótopos a otros es el *número de neutrones*.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear solo se puede entender completamente si se aborda con las herramientas físicas y matemáticas de la *mecánica cuántica*. No obstante, puede darse una explicación satisfactoria recurriendo a la analogía tomada de la mecánica clásica de que ciertos núcleos *giran sobre sí mismos* o, dicho más técnicamente, tienen la propiedad del *espín* (de la palabra inglesa para “giro”: *spin*). Un núcleo ^1H (un *protón*) tiene esta propiedad. Su eje de giro puede adoptar *cualquier dirección espacial*, de modo que un conjunto de protones podría representarse como en la figura 7.2-izquierda.



Fig. 7.2. *Izquierda*: desde el punto de vista de la mecánica clásica se puede considerar que, dado un conjunto de núcleos de hidrógeno, cada uno de ellos gira alrededor de un eje con una orientación aleatoria. Este movimiento crea un *momento angular* y un *momento magnético* de la misma dirección y sentido que los vectores de la figura. *Derecha*: cuando los núcleos se someten a un campo magnético de intensidad B los ejes de giro se *alinean* con la dirección del campo, si bien unos lo hacen *a favor del campo* y otros *en contra*.

Del mismo modo que una partícula macroscópica cargada que gira *produce un campo magnético* y *se comporta como un imán*, los núcleos con espín pueden considerarse minúsculos imanes. Como tales, tienen un *momento magnético* y la propiedad de *alinearse* cuando se ponen bajo la influencia de un campo magnético exterior. Así, si el conjunto de protones de la figura 7.2-izquierda se coloca en el interior de un campo

8.1. EN EL MISMO LUGAR, PERO DISTINTOS

En la segunda década del siglo XX los físicos Joseph John Thomson y Francis Aston descubrieron que el gas neón se presentaba en la naturaleza en *dos variedades*. Los átomos de una de ellas pesan 20 *unidades de masa atómica*; los de la otra, 22. (La unidad de masa atómica se suele denominar *dalton*, *Da*. El peso de un átomo es su peso atómico expresado en Da. Así, un átomo de hidrógeno pesa aproximadamente 1 Da, uno de carbono 12 Da y uno de oxígeno 16 Da.) Surgió la duda de *dónde colocar cada uno de los dos tipos de átomos de neón en la tabla periódica*. El “elemento Ne” ya tenía su sitio, pero ¿cuál de las dos variedades debería estar ahí? ¿Y qué se hacía con la otra? La duda quedó resuelta cuando se comprobó que ambos átomos tenían las mismas propiedades químicas. Entonces se decidió colocarlos *en el mismo lugar* de la tabla. Por eso se les llamó *isótopos*. (Posteriormente se encontró un tercer isótopo del neón, de peso atómico 21 Da.)

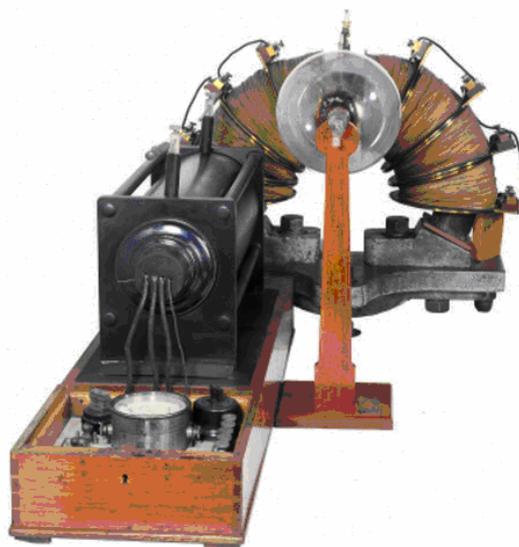


Fig. 8.1. Espectrógrafo de Aston, el más antiguo que se conserva (1919). Este físico encontró con este aparato isótopos de 30 elementos químicos gaseosos.

El descubrimiento de los isótopos ^{20}Ne y ^{22}Ne se produjo en un experimento en el que se hizo pasar un *haz de iones* de neón a través de un campo magnético y un campo eléctrico combinados, haciendo impactar el haz emergente contra una película fotográfica. Se comprobó que en la película se producían dos manchas separadas cierta distancia. Aplicando las leyes del movimiento de una partícula cargada en un campo

magnético, la única explicación física que podía darse era que el haz estaba formado por *dos tipos de partículas de distinta masa*, las cuales se separaban espacialmente según su masa. Por analogía con el *espectrógrafo*, aparato capaz de separar radiaciones electromagnéticas según su longitud de onda y registrarlas en una película, al instrumento que usaron Thomson y Aston se le dio el nombre de *espectrógrafo de masas*. La figura 8.1 muestra el más antiguo que se conserva, de 1919, con el que trabajó Aston.

Dos isótopos de un mismo elemento se diferencian solo en el número de neutrones del núcleo. Como la masa de un neutrón es 1 Da, dos isótopos de un mismo elemento químico se diferencian en *al menos 1 Da*. La razón de que *la mayoría* de las propiedades químicas de los isótopos *de un mismo elemento* sean prácticamente las mismas es que el número de electrones y su distribución es el mismo, como también lo es el número de protones. Eso hace, por ejemplo, que el agua ligera (H_2O), la “pesada” ($^2\text{H}_2\text{O}$ o D_2O) y el dióxido de tritio ($^3\text{H}_2\text{O}$) tengan el mismo *sabor*. Sin embargo, las propiedades fisicoquímicas *que dependen del núcleo* pueden ser muy diferentes. Así, el agua $^3\text{H}_2\text{O}$ es radiactiva, ya que lo es el isótopo del hidrógeno que contiene (el tritio, ^3H).

En medio ambiente distinguir entre isótopos es fundamental. Téngase en cuenta que no basta decir que *existe cesio* en un sistema ambiental, sino que hay que aclarar *de qué cesio se trata*, ya que el ^{133}Cs es completamente estable y se usa en la producción de vidrio y cerámica e incluso en medicina, pero sus otros isótopos conocidos (^{134}Cs , ^{135}Cs y ^{137}Cs) son radiactivos. La espectrometría de masas es *la técnica por excelencia* para distinguirlos (sin olvidar que otras como la fluorescencia de rayos X, la espectroscopía IR y la RMN también permiten diferenciar unas especies isotópicas de otras).

En general, la espectrometría de masas permite detectar y analizar cualitativa y cuantitativamente *iones atómicos y moleculares* en fase gaseosa, siendo sus *límites de detección muy bajos*. Mediante esta técnica se puede realizar tanto el *análisis elemental* (esto es, determinar los elementos: C, O, Na...) de una muestra como identificar las *moléculas* que la forman (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$...). Por eso se distingue entre **espectrometría atómica de masas** y **espectrometría molecular de masas**, aunque el fundamento de ambas es el mismo. Las dos son *destructivas* porque las moléculas de la muestra hay que *atomizarlas* o al menos *fragmentarlas*. Los espectros atómicos de masas son muy *sencillos* y fáciles de interpretar (mucho más que los atómicos ópticos). Los moleculares requieren aplicar ciertas reglas de inferencia; además, complica su interpretación el hecho de que *dependen del método de atomización de la muestra*. A pesar de ello la técnica es ideal para *resolver las estructuras* de moléculas desconocidas.

9.1. ¿POR QUÉ SE AGOTA UNA BATERÍA?

Las pilas eléctricas y baterías forman parte de la vida cotidiana. Las hay de mil clases y tamaños (figura 9.1), más o menos pesadas, duraderas, costosas, energéticas, recargables o no... Pero todas tienen en común que en su interior se produce una *reacción química* entre dos o más reactivos que *intercambian electrones*. La energía química de la reacción se transforma en energía eléctrica. A medida que la reacción va transcurriendo disminuye el flujo de electrones y la batería va *perdiendo potencial*. Llega un momento en que se agota. En las baterías recargables la aplicación de una corriente eléctrica externa invierte el sentido de la reacción –se dice que esta es reversible– almacenándose energía eléctrica en forma de energía química. Así se puede repetir el ciclo, aunque cada vez la recarga es menos efectiva y llega un momento en que es imposible hacerlo más.

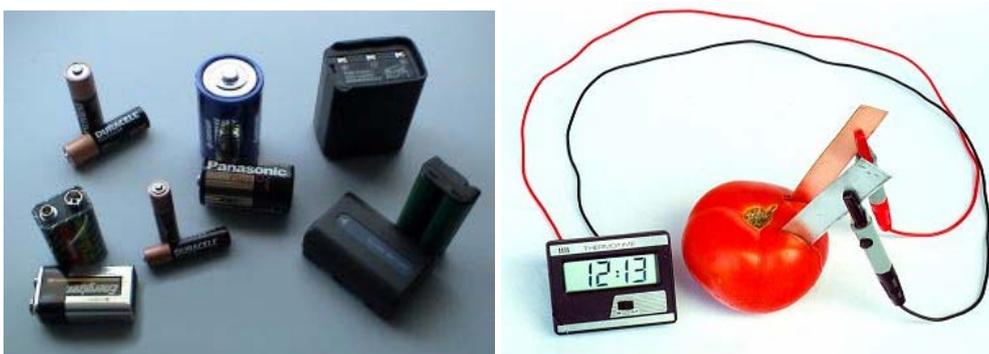


Fig. 9.1. *Izquierda:* en la vida cotidiana se usan muchas clases de pilas y baterías. *Derecha:* una “pila” no tan cotidiana, pero que igualmente funciona.

La magnitud del potencial que cada tipo de pila es capaz de proporcionar (1.5 voltios, 2 V, 4.5 V...) depende de la *naturaleza* de los reactivos implicados, de la *cantidad* en que se hallen y de su tendencia a *intercambiar* electrones. Todo esto permite intuir que *la medida del potencial eléctrico* de una pila puede ofrecer información *cuantitativa* y *cualitativa* sobre un sistema de este tipo. Ese es el fundamento de la técnica instrumental llamada **potenciometría**.

La potenciometría es una *técnica electroquímica*. En el siguiente tema se considerarán más técnicas de este tipo, que se diferencian claramente de las tratadas hasta aquí en que no se mide la radiación electromagnética absorbida, emitida o dispersada por núcleos, átomos o moléculas, ni tampoco efectos asociados a la relación *m/z* de iones,

sino el *potencial eléctrico* generado por un sistema químico o el *paso de corriente* a su través.

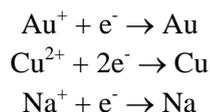
La variedad de las técnicas electroquímicas es muy grande, aunque todas se basan en unos cuantos principios generales. En cualquier caso se puede hacer una primera clasificación siguiendo el criterio del *paso de corriente*. En este tema se trata la medida del *potencial eléctrico* que es capaz de proporcionar un sistema químico *en condiciones en que la corriente eléctrica generada sea prácticamente nula* (potenciometría); en el siguiente se abordan técnicas en las que *es fundamental que circule corriente* por el sistema para estudiar sus efectos (**culombimetría**, **conductimetría**, **electrogravimetría**) y *la relación entre la corriente y el potencial* (**voltamperometría**).

9.2. REACCIONES QUÍMICAS DE INTERCAMBIO DE ELECTRONES

En 1800 Alejandro Volta comprobó que cuando ponía en contacto mediante un alambre dos monedas de distinto metal separadas por un material impregnado en una disolución de sal circulaba por el alambre *corriente eléctrica*. Hoy se sabe que efectivamente pasan electrones *espontáneamente* de un metal a otro. También se conoce que unos metales tienen *más tendencia que otros a perder electrones*.

En química, cuando un metal pierde electrones se dice que se *oxida*. La oxidación del hierro al aire libre, por ejemplo, consiste en una pérdida espontánea de electrones por los *átomos* de hierro para dar *iones* de hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}) –sus electrones los toma el oxígeno del aire–. Se dice que el hierro es un metal que *tiene tendencia* a oxidarse. La explicación última de esta tendencia hay que buscarla en la estructura interna de los átomos o las moléculas pero no es preciso profundizar más aquí sobre ello.

Hay otros metales que tienen *muy poca tendencia a oxidarse* como el oro y el platino. De hecho, en la naturaleza apenas existen *iones de oro* porque en el supuesto de que se produjeran, *inmediatamente tomarían electrones* de otras especies y se convertirían de nuevo en Au (por eso se dice que el oro es un metal *noble*). Cuando una especie química toma electrones (e^-) se dice que se *reduce*. Por ejemplo, son reacciones de reducción:



10.1. EL MEJOR AÑO EN LA VIDA DE UN CIENTÍFICO

Los hallazgos sobre la electricidad de Galvani y Volta a finales del siglo XVIII y albores del XIX despertaron un enorme interés entre los científicos europeos. Particularmente, el inglés Humphry Davy (ya famoso porque había descubierto a sus 21 años el *gas de la risa* (N_2O)) se preguntó qué pasaría si aplicaba la electricidad producida por una batería voltaica a algunos sistemas químicos. Narra Isaac Asimov en *La búsqueda de los elementos* que Davy se puso a ello en su laboratorio (figura 10.1-izquierda) construyendo unas baterías capaces suministrar mucha más corriente que las de Volta.

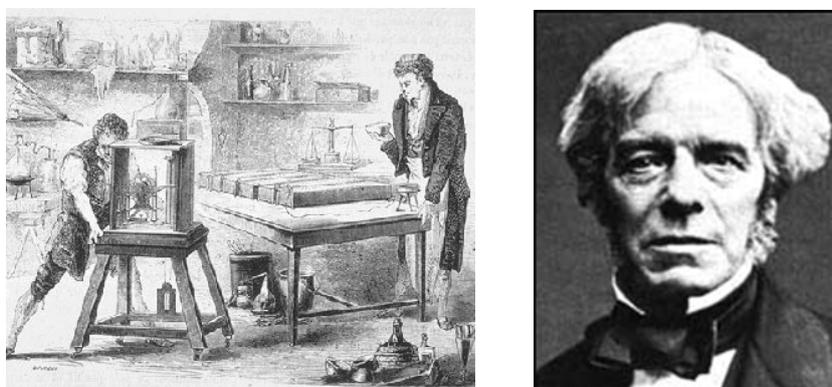


Fig. 10.1. *Izquierda:* Humphry Davy (a la derecha del grabado), en su laboratorio. *Derecha:* Michael Faraday

Empezó aplicando la corriente generada por estas baterías a la “potasa”, una ceniza obtenida al quemar ciertas plantas, que dispersó en agua. Solo consiguió generar hidrógeno y oxígeno, por lo que optó por *fundir* la potasa. Entonces sí que obtuvo unos pequeños glóbulos de aspecto metálico alrededor del electrodo de platino. Ni Davy ni nadie habían visto aquella sustancia jamás, por lo que supuso (y acertó) que había aislado un elemento químico desconocido. Lo llamó *potasio*. Solo unos días más tarde repitió el experimento con sosa y consiguió aislar otro elemento: el *sodio*. A continuación probó con cal, pero no resultó nada. Sin embargo, amalgamó la cal con mercurio, la calentó y aisló un nuevo metal al que llamó *calcio* (Berzelius y Pontin habían obtenido ya la amalgama de calcio, pero no habían conseguido separar el metal.) Por el mismo método obtuvo *bario* de la sal llamada barita, y de la magnesia obtuvo *magnesio*. Hizo muchos ensayos más, y en uno pudo exclamar *jeureka!* de nuevo. De un mineral cuyo nombre deriva de la pequeña ciudad escocesa de Strontian y

que se parece mucho a la cal y a la barita obtuvo el *estroncio*. Todo estos éxitos ocurrieron en unos meses, entre 1807 y 1808.

Lo que Davy había hecho es lo que hoy se denomina *electrolizar* aquellas sales. La *electrolisis* (o *electrólisis*, que de ambas formas acepta la palabra la Real Academia) consiste en *descomponer sustancias químicas por medio de la electricidad*. Aunque Davy consiguió unos resultados magníficos fruto de una gran intuición química y probablemente cierta dosis de fortuna, quien realmente entendió el fenómeno en profundidad y dedujo sus leyes fue un joven encuadernador que aprendió ciencia en el laboratorio de Davy sin prácticamente estudios previos: Michael Faraday (figura 10.1-derecha).

10.2. ELECTROLISIS Y RELACIÓN ENTRE INTENSIDAD Y POTENCIAL

En el tema anterior se ha estudiado cómo la materia produce electricidad. En este se van a tratar los *efectos de la electricidad sobre la materia*, es decir, lo que ocurre cuando una corriente eléctrica producida por una fuente externa pasa por una *cuba* que contiene una muestra en disolución. Si se mide cuánta corriente pasa a través de la disolución y con qué facilidad lo hace se estará en el terreno de una técnica llamada **conductimetría**. Si se observa cómo la electricidad descompone los productos químicos y en qué grado, la **culombimetría** y la **electrogravimetría** tendrán mucho que decir. Y si se mide la *corriente* que circula por la disolución *en función del potencial externo aplicado* se podrán obtener conclusiones interesantes haciendo uso de una familia de técnicas que se engloban bajo el nombre de **voltamperometría**.

La técnica electroquímica vista en el tema anterior (la **potenciometría**) se realiza siempre en condiciones en que *circule la mínima cantidad de corriente por la célula*; es decir, se trata de *medir el potencial a corriente idealmente nula*. Esto es así porque la cantidad de corriente que circula *influye en el potencial que se trata de medir*, lo que puede redundar en la *irrepetibilidad del experimento*. Por el contrario, en las técnicas que se consideran en este tema la corriente *debe circular*. La consecuencia más normal que cabe esperar de una *circulación de corriente continua* a través de una disolución es la *electrolisis* total o parcial de las sustancias disueltas. Es obligado, pues, empezar explicando en qué consiste la electrolisis.

Cuando en una pila Daniell (figura 9.2) se sustituye el voltímetro por una *batería externa*, se conecta el borne positivo de la batería al electrodo de cobre y el negativo al de zinc y *se aplica un potencial suficiente para vencer el potencial de la pila Daniell*

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 enojo-so 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 por que la actividad nuclear dentro del reactor destrozado continúa...

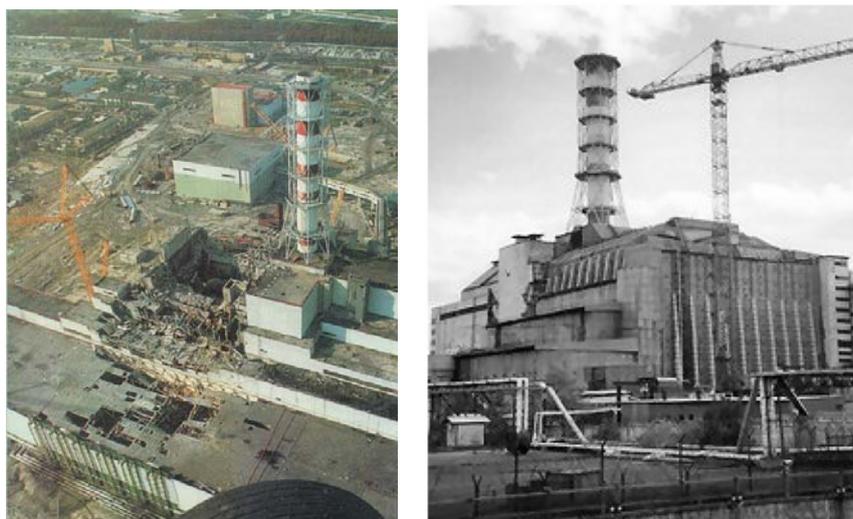


Fig. 11.1. *Izquierda*: fotografía de lo que quedó del reactor número 4 de la central de Chernóbil tras la explosión (los otros edificios contienen sendos reactores). *Derecha*: aspecto del “sarcófago” bajo el que se ha sepultado el núcleo.

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**.

12.1. DIVIDE Y VENCERÁS

El espectro obtenido por cualquier técnica de una muestra ambiental compleja (como la de un suelo) es normalmente *desalentador*. Pueden aparecer decenas y hasta centenares de bandas o picos muy solapados que hacen muy difícil, si no imposible, su interpretación o cuantificación. ¿Qué hacer en esos casos? Una solución es someter la muestra a tratamientos previos de extracción de los analitos deseados. Pero eso lleva tiempo y produce errores. Ante el reto, la ciencia analítica ha ideado unas técnicas consistentes en ir *separando* los componentes de una muestra para analizarlos a continuación *uno a uno*. Tienen todas el mismo fundamento y se llaman **cromatográficas** (si bien existen otras *no cromatográficas* como la **electroforesis**).

Un método cromatográfico puede contemplarse como una serie de *extracciones sucesivas* que separan unos analitos de otros en función de ciertas propiedades de las moléculas de que están constituidos, como su *carga, tamaño, masa, polaridad de sus enlaces, potencial redox, constante de ionización, actividad óptica...* La propiedad que se aproveche en cada caso determina el tipo de cromatografía. Es posible hacer separaciones en muestras muy *pequeñas* donde los analitos estén en *concentración muy baja* (partes por millardo o ng/g) dentro de *matrices complejas* y a pesar de ello con una *resolución* extraordinaria y en *breve tiempo*.

La cromatografía puede ser *analítica* o *preparativa*. La primera, objeto de este tema, consiste en separar los componentes de una muestra y analizarlos, es decir, averiguar sus proporciones. La segunda es un método más de purificación o de separación de componentes de una mezcla (ya tratado en el apartado 1.4.2.1), *independientemente de que después se vayan a analizar o no*. Normalmente en cromatografía preparativa se tratan cantidades de muestras mucho mayores que en analítica.

El nombre dado a la técnica (del griego *chromatos*, color) tiene poco que ver con su fundamento o su cometido. Aunque la primera cromatografía que se realizó (en 1901) tuvo como resultado la separación en *franjas de color* de una disolución de pigmentos bioquímicos, lo que confería significado etimológico a la palabra, en la actualidad la gran mayoría de las separaciones cromatográficas que se realizan no se detectan por el color de los analitos, con muy vistosas excepciones como la de la figura 12.1.

Para mayor abundancia en lo anecdótico, el iniciador de esta técnica se llamaba Mijail *Tsvet* y era ruso. En su idioma, *tsvet* significa *color*. Además, en ruso antiguo se empleaba poéticamente el vocablo *tsvet* para significar “flor”. La coincidencia es también curiosa, ya que este científico era botánico.

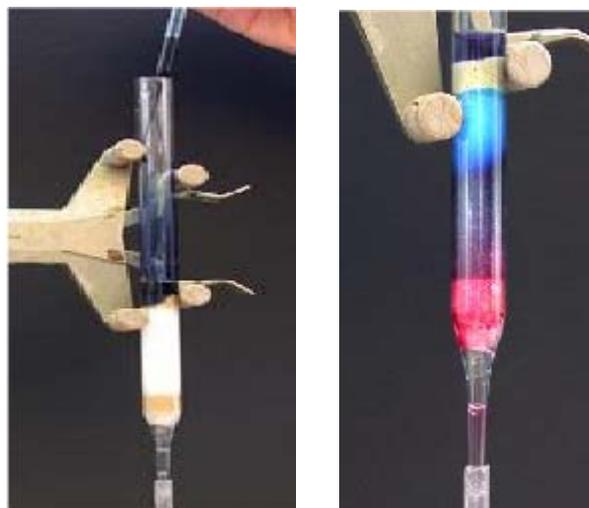


Fig. 12.1. Imagen de una separación cromatográfica. La muestra (mezcla de los colorantes índigo –azul– y amaranto –rojo–) tenía color añil oscuro (foto de la *izquierda*), pero la separación en una *columna* muestra claramente sus componentes (*derecha*).

12.2. DISTRIBUCIÓN DE UNA ESPECIE QUÍMICA ENTRE DOS FASES

Existen muchos tipos de cromatografía pero el fundamento de todos es el mismo: una especie química determinada *siente más afinidad o se mueve mejor en unos medios que en otros*. Por ejemplo ciertas moléculas se disuelven bien en agua pero no en disolventes orgánicos (lo que no quiere decir que no se disuelvan *en absoluto* en disolventes orgánicos, sino que lo hacen *mucho mejor* en agua). O viceversa. Como se explicó en el apartado 1.4.2.1 (dedicado a la *extracción líquido-líquido*), cuando una especie química se añade a un recipiente que contiene dos disolventes inmiscibles *se distribuye o reparte entre los dos* (figura 12.2) de modo que la relación entre las concentraciones en ambas fases, $C_{\text{fase I}}$ y $C_{\text{fase II}}$, es un valor fijo llamado *constante de distribución*, K_D :

$$K_D = C_{\text{fase II}}/C_{\text{fase I}} \quad [12.1]$$

(II es la fase menos densa, que normalmente es la orgánica).

La cromatografía consiste precisamente en permitir que una especie química *se reparta entre dos fases*. La particularidad es que el reparto se lleva a cabo en un dispo-

BIBLIOGRAFÍA

- ALLEN, S. E. (ed.): *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell Science, 1990.
- ANDERSON, R.: *Sample Pretreatment and Separation* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- ARAGONI, M. *et al.*: *Simultaneous decomposition of several spectra into the constituent Gaussian peaks*. *Anal. Chim. Acta*, 316 (1995) p. 195 y ss.
- BERMEJO, F., BERMEJO, P. y BERMEJO, A.: *Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental*. Paraninfo, 1991.
- BRAUN, R. D.: *Introduction to Instrumental Analysis*. McGraw-Hill, 1987.
- CADE-MENUN, B. T. *et al.*: *Refining ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy for marine particulate samples: Storage conditions and extraction recovery*. *Marine Chemistry* 97 (2005) 293-306.
- CÁMARA, C., FERNÁNDEZ, P. y col.: *Toma y tratamiento de muestras* (Colección Biblioteca de Químicas, 3). Ed. Síntesis, 2002.
- CHAISSON, E. y McMILLAN, S.: *Astronomy Today* (5ª ed.). Pearson-Prentice Hall, 2004
- COLLETTE, T. W. y WILLIAMS, T. L.: *The role of Raman spectroscopy in the analytical chemistry of potable water*. *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 27-34.
- CONLEY, R. T.: *Espectroscopía infrarroja*. Alhambra, 1979.

- CRAIN, A. S.: *The loads of selected herbicides in the Ohio river basin, 1997–2000*. “Fact Sheet” 089-02 de la Inspección Geológica de EEUU (USGS), 2002 <ky.water.usgs.gov/pubs/FAC_08902/pdf/FAC_08902.pdf>.
- DAVIS, R. y FREARSON, M.: *Mass Spectrometry* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- DE LA FUENTE, M. y NAVARRO, R.: *An approach to the interpretation of the vibrational spectra of 2'-deoxyinosine by means of DFT calculations*. *J. Mol. Struct.*, 687 (2004) 7-15.
- DEMENNA, G. J.: *Determination of the Environmental TCLP Metals in Waste-Waters, Solid Wastes, and Soils by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry*. Buck Scientific: Application Note #AA3007 <www.bucksci.com/PDF/aa3007.pdf>.
- DE SOUSA, R. A., *et al.*: *Fast determination of minoxidil by photometric flow titration*. *Eclética Química*, 30 (3), 79-84, 2005.
- DURAND, J. S., GALLEGO, A., GARCÍA, M. A. y PRÁDANA, J. A.: *Aguas potables para consumo humano. Gestión y control de la calidad*. Ed. UNED, 2005.
- DENNEY, R. C. y SINCLAIR, R.: *Visible and Ultraviolet Spectroscopy* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- D'SOUZA, S. F. *et al.*: *Environmental Biosensors*. *IANCS Bulletin*, número especial sobre Biotecnología Ambiental. 4 (1) (2005) 54-59.
- DUNNIVANT, F. M.: *Environmental Laboratory Exercises for Instrumental Analysis and Environmental Chemistry*. John Wiley & Sons, 2004.
- EBDON, L.: *An introduction to Atomic Absorption Spectroscopy*. Heyden, 1982.
- ECKSCHLAGER, K.: *Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis*. Van Nostrand Reinhold, 1969.
- EHMANN, W. D. y JANGHORBANI, M.: *Radiochemical Methods of Analysis*. En BAUER, H. H. *et al.* (eds.): *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, 1978.
- EINAX, J. W., ZWANZIGER, H. W. y GEIB, S.: *Chemometrics in Environmental Analysis*. Wiley-VCH, 1997.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA): *Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations* (Informe EPA 542-R-04-017) <www.epa.gov/tio>; <clu.in.org>, 2004.
- ERNST, R. R. y ANDERSON, W. A.: *Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance*, *Rev. Sci. Instrum.* 37 (1966) 93.
- EVANS, A.: *Potentiometry and Ion Selective Electrodes* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.

- FERRANTE, G. y SÝKORA, S.: *Technical Aspects of Fast Field Cycling*. En VAN ELDIK, R. y BERTINI, I. (eds.): *Advances in Inorganic Chemistry* 57 (2004) 405-470.
- FIFIELD, F. W. y HAINES, P. J. (eds.): *Environmental Analytical Chemistry* (2ª ed.). Blackwell Publishing, 2000.
- FIGUERUELO, J. E. y DÁVILA, M. M.: *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Ed. Reverté, 2004.
- FLETCHER, K. S. y ALPERT, N. L.: *Automation in Analytical Chemistry*. En BAUER, H. H. et al. (eds.): *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, 1978.
- FRANSON, M. A. H. (dir. de ed.): *APHA, AWWA, WPCF: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Eds. Díaz de Santos, 1992.
- GEARY, W.: *Radiochemical Methods* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1986.
- GEORGE, B. y MCINTYRE, P.: *Infrared Spectroscopy* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- GÓMEZ MOLINÉ, M. R. y ALEGRET, S.: *Los sensores químicos: una aportación a la instrumentación analítica*. *Educación Química*, 8 (4) (1997) 191-196.
- GOTTLIEB, O. R.: *Introducción a la espectrometría de masa de sustancias orgánicas*. Organización de Estados Americanos, 1976.
- HAMILTON, R. y HAMILTON, S.: *Thin Layer Chromatography* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- HERMANN, F. y ALKEMADE, C. T. J.: *Chemical Analysis by Flame Photometry*. 2ª ed. Interscience, 1963.
- HERNANZ, A., GAVIRA-VALLEJO, J. M. y RUIZ-LÓPEZ, J. F.: *Calcium oxalates and prehistoric paintings. The usefulness of these biomaterials*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9, 2007, 512-521.
- HO, C. K. et al.: *Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants* (Sandia Report SAND2001-0643), Sandia National Laboratories, 2001 <www.sandia.gov/sensor/SAND2001-0643.pdf>.
- HORTA, A., ESTEBAN, S., NAVARRO, R., CORNAGO, P. y BARTHELEMY, C.: *Técnicas experimentales en Química*. UNED, 1996.
- ILLIES, A. et al., *Mass Spectrometry for Large Undergraduate Laboratory Sections*; *J. Chem. Educ.*, 1995, 72, 717.
- IMMLER, F. y SCHREMS, O.: *Vertical profiles, optical and microphysical properties of Saharan dust layers determined by a ship-borne lidar*. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003) 1353-1364.

- JENKINS, D. y otros: *Química del agua. Manual de laboratorio*. Limusa, 1983.
- JESPERSEN, N.: *Thermal Methods of Analysis*. En BAUER, H. H. *et al.* (eds.): *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, 1978.
- JOSEPH NATHAN, P.: *Resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1 y de carbono-13*. Organización de Estados Americanos, 1982.
- JUNGREIS, E.: *Spot Test Analysis*. John Wiley & Sons, 1985.
- KALASINSKY, K. S.: *Applications of Vibrational Spectroscopy to the Study of Pesticides*. En DURIG, J. R.: *Chemical, Biological and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1985.
- KEBBEKUS, B. B. y MITRA, S.: *Environmental Chemical Analysis*. Blackie Academic & Professionals, 1998.
- LASZLO, P.: *¿Por qué el mar es azul?* Akal, 2005.
- LAWES, G.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning), John Wiley & Sons, 1987.
- LEENHEER, J. A. y ROSTAD, C. E.: *Fractionation and Characterization of Organic Matter in Wastewater from a Swine Waste-Retention Basin*, Scientific Investigations Report 2004-5217, United States Geological Survey (USGS), 2004.
- LEVY, G. C. y NELSON, G. L.: *Resonancia magnética nuclear de carbono-13*. Bellaterra, 1976.
- LIDE, D. R. (ed.): *Handbook of Chemistry and Physics* (73ª ed.). CRC Press Inc., 1992-1993.
- LIMPERT, E., STAHEL, W. A. y ABBT, M.: *Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues*. *BioScience* 51 (5) (2001) 341-352.
- LINDSAY, S.: *High Performance Liquid Chromatography* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- LOCONTO, P. R.: *Trace Environmental Quantitative Analysis*. MerceL Dekker, 2001.
- LUTHER, G. W. *et al.*: *Metal-organic complexation in the marine environment*. *Geochem. Trans.* (revista electrónica), 2001, 9.
- MA, G. y WILSON GONZÁLEZ, G.: *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html, 1997), en GALLAGHER, D.: *Environmental Sampling and Monitoring Primer* <www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/smprimer.html>, 1996-2000.
- MARK, H. B.: *Kinetic Methods*. En BAUER, H. H. *et al.* (eds.): *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, 1978.

- MARRIOTT, P. J. y CARPENTER, P. D.: *Capillary Gas Chromatography Injection: An Exercise for Students of Instrumental Analysis*, *J. Chem. Educ.*, 1996, 73, 96.
- MATOUSEK, P., *et al.*: *Modelling of Spatially Offset Raman Spectroscopy effects*. Central Laser Facility Annual Report (2005/2006) 195-198.
- MCCORMICK, D., ROACH, A. y CHAPMAN, N. B.: *Measurement, Statistics and Computation (Serie Analytical Chemistry By Open Learning)*. John Wiley & Sons, 1988.
- MCLAFFERTY, F. W.: *Interpretation of mass spectra*. University Science Books, 1993.
- MCMILLAN, P. F., DUBESSY, J. y HEMLEY, R.: *Applications in Earth, Planetary and Environmental Sciences*. En TURRELL G. y CORSET J. (eds.): *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Elsevier, 1996.
- MELVIN, M.: *Electrophoresis (Serie Analytical Chemistry by Open Learning)*. John Wiley & Sons, 1987.
- MELOAN, C. E. y KISER, R. W.: *Problemas y experimentos en análisis instrumental*. Reverté Mexicana, 1973.
- METCALFE, E.: *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy (Serie Analytical Chemistry by Open Learning)*, John Wiley & Sons, 1987.
- MICHETTE, A. y PFAUNTSCH, S. (eds.): *X-Rays. The first hundred years*. John Wiley & Sons, 1997.
- NEWVILLE, M.: *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, 2004.
- MILLER, J. C. y MILLER, J. N.: *Estadística para Química Analítica (2ª ed.)*. Addison-Wesley, 1993.
- MORCILLO, J. y ORZA, J. M.: *Espectroscopía. I. Estructura y espectros atómicos*. Editorial Alhambra, 1972.
- MORCILLO RUBIO, J.: *Espectroscopía (Unidades Didácticas)*, vol. 1. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991.
- MONTES, C.: *Lecciones aprendidas en tres años de restauración de ecosistemas en el corredor verde del Guadiamar. Ecosistemas: Revista científica y técnica de ecología y medio ambiente*, año XI, 1, 2002 <www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?Id=314&Id_Categoria=4&tipo=portada>.
- MUÑOZ M., C.: *Prácticas de instrumentación analítica. Parte I: Métodos ópticos*. Limusa, 1981.
- MUÑOZ M., C.: *Prácticas de instrumentación analítica. Parte II: Métodos eléctricos*. Limusa, 1981.

- PATIL, G. P.: *Statistical ecology and environmental statistics (Technical Report 2001-0401)*. The Pennsylvania State University, 2001.
- PELLETIER, M. J.: *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Publishing, 1999.
- PÉREZ-BENDITO, D. y SILVA, M.: *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, 1988.
- PINGARRÓN CARRAZÓN, J. M. y SÁNCHEZ BATANERO, P.: *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones* (Colección Química Básica). Síntesis, 1999.
- PLAZA, C. *et al.*: *Fluorescence characterization of metal ion–humic acid interactions in soils amended with composted municipal solid wastes*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (7-8) 2006, 2133-2140.
- PRICE, W. J.: *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*. Heyden & Son, 1972.
- RADOJEVIĆ, M. y BASHKIN, V. N.: *Practical Environmental Analysis*. Royal Society of Chemistry (RSC Publishing), 1999.
- RAMIS RAMOS, G. y GARCÍA ÁLVAREZ-COQUE, M. C.: *Quimiometría* (Colección Biblioteca de Químicas, 1). Ed Síntesis, 2001.
- REEVE, R. N.: *Introduction to Environmental Analysis* (serie *Analytical Techniques in the Sciences (AnTs)*). John Wiley & Sons, 2002.
- RENDELL, D.: *Fluorescence and Phosphorescence* (Serie *Analytical Chemistry by Open Learning*). John Wiley & Sons, 1987.
- REQUENA RODRÍGUEZ, A., ZÚÑIGA ROMÁN, J.: *Espectroscopía*, Pearson Prentice Hall, 2004.
- ROBINSON, J. W.: *Atomic Absorption Spectroscopy*. 2ª ed., Marcel Dekker, 1975.
- ROSEN, H. y NOVAKOV, T.: Raman scattering and the characterisation of atmospheric aerosol particles. *Nature*, 266 (1977) 708-710.
- ROY, A. K. y MARINO, S. A.: *NMR in process control*. *Am. Lab.* 31 (21) (1999) 32-33.
- RUBINSON, K. A. y RUBINSON, J. K.: *Análisis Instrumental*. Prentice-Hall, 2000.
- RUMP, H. H.: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water, and Soil*. Wiley-VCH, 1999.
- SÁNCHEZ BATANERO, P.: *Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones*. Alhambra Universidad, 1981.
- SENET, S., HERNANZ, A., IZQUIERDO, M. C., NAVARRO, R; PERAL, F., TROITIÑO, M. D.: *Técnicas Instrumentales Físicoquímicas (Unidades Didácticas)*. UNED Eds., 1.ª ed.: septiembre 1990, 1ª reimp.: mayo 2003.

- SEWELL, P. A. y CLARKE, B.: *Chromatographic separations* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- SHERMA, J.: *Thin-layer Chromatography of Pesticides – A review of Applications for 2002–2004*, *Acta Chromatographica* 15 (2005) 5-30.
- SINGH, A. K., SINGH, A. y ENGELHARDT, M.: *The lognormal distribution in environmental applications*. EPA, 1997.
- SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T.: *Principios de análisis instrumental* (5ª ed.). McGraw-Hill, 2001.
- SLAVIN, M.: *Atomic Absorption Spectroscopy*. 2ª ed., Wiley, 1978.
- SMITH, K. A. y CRESSER, M. S. (eds.): *Soil and Environmental Analysis, Modern Instrumental Techniques* (3ª ed.). Marcel Dekker, 2003.
- SMITH, K. A. y MULLINS, C. E.: *Soil and Environmental Analysis: Modern Instrumental Techniques* (3ª ed.). Marcel Dekker, 2000.
- SÝKORA S., *Relaxometry of Solid Urea*. En SÝKORA S. (ed.): *Stan's Library* <www.ebyte.it/library/Library.html>, vol I, 2005.
- JIMÉNEZ VALVERDE, G.: *Especiación de arsénico en suelos contaminados tras el accidente minero de Aznalcóllar* (Memoria del Máster experimental en Química analítica). Universidad de Barcelona, 1999. <terra.d5.ub.es/pub/bscw.cgi/d1503333/master_As.pdf>
- WHISTON, C.: *X-Ray Methods* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- WILLETT, J. E.: *Gas Chromatography* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- WILLIAMS, D.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Serie Analytical Chemistry By Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- WOJCIK, G. S.: *Determining the Uncertainty of X-Ray Absorption Measurements*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 109 (2004) 479-496.
- WOODGET, B. W. y COOPER, D.: *Samples and standards* (Serie Analytical Chemistry by Open Learning). John Wiley & Sons, 1987.
- XIMÉNEZ HERRÁIZ, L.: *Espectroscopía de absorción atómica*. 2 vol. Publicaciones analíticas, 1980-1982.
- ZÚÑIGA, F. B.: *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. Universidad Nacional Autónoma de México y otras instituciones, 2004. <www.cucsur.udg.mx/cb/Archivos/>