

ANÁLISIS QUÍMICO DE TRAZAS

PROYECTO EDITORIAL
BIBLIOTECA DE QUÍMICAS

Director:
Carlos Seoane Prado

Catedrático de Química Orgánica
Universidad Complutense de Madrid



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

ANÁLISIS QUÍMICO DE TRAZAS

Editoras:

Carmen Cámara
Concepción Pérez-Conde



EDITORIAL
SINTESIS

Consulte nuestra página web: www.sintesis.com
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

© Carmen Cámara
Concepción Pérez-Conde (editoras)

© EDITORIAL SÍNTESIS, S.A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98

Depósito Legal: M. 10.478-2011
ISBN: 978-84-975668-4-1

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

RELACIÓN DE AUTORES

Editoras

Carmen Cámara

Universidad Complutense de Madrid

Concepción Pérez-Conde

Universidad Complutense de Madrid

Lista de autores

Carmen del Cacho

Universidad Complutense de Madrid

Amalia Cerdà

Universidad de las Islas Baleares

Víctor Cerdà

Universidad de las Islas Baleares

José Manuel Estela

Universidad de las Islas Baleares

J. Ignacio García-Alonso

Universidad de Oviedo

Manuel Hernández-Córdoba

Universidad de Murcia

Roberto Izquierdo

Universidad Complutense de Madrid

Miren Pena

Instituto de Química Orgánica del CSIC

Lourdes Ramos

Instituto de Química Orgánica del CSIC

Pablo Rodríguez

Universidad de Oviedo

Carlos Ubide

Universidad del País Vasco

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	13
SIGLAS	15
1. ANÁLISIS DE TRAZAS	19
<i>Carmen Cámara y Concepción Pérez-Conde</i>	
Objetivos	20
1.1. Introducción	20
1.2. ¿Qué es el análisis de trazas? Escalas de trabajo.....	23
1.3. Problemática del análisis de trazas	25
1.4. Importancia del análisis de trazas	28
1.5. Pérdidas y contaminación del analito durante las etapas del proceso analítico	31
1.5.1. Toma de muestras, transporte, almacenaje, y pretratamiento	32
1.5.2. Disolución, extracción y preconcentración.....	47
1.5.3. Calibración y medida del analito	57
1.6. Test de homogeneidad.....	60
1.7. Estabilidad de la muestra	62
1.7.1. Test de estabilidad.....	63
1.8. Validación de un método de análisis	63
1.9. Seminarios y cuestiones	68
Bibliografía	69
2. DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	71
<i>Roberto Izquierdo y Carmen del Cacho</i>	
Objetivos	72
2.1. Problemática del análisis de trazas de compuestos orgánicos	72
2.2. La preparación de la muestra	75
2.3. Técnicas de extracción.....	76
2.3.1. Extracción de compuestos no volátiles	77
2.3.2. Extracción de compuestos volátiles (VOC)	110
2.4. Técnicas de derivatización	113
2.5. Preconcentración y limpieza de muestras	116
2.6. Aplicaciones.....	119
2.7. Cuestiones y problemas.....	126
2.8. Seminarios	128
Bibliografía	129
3. PROBLEMÁTICA DE LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE ESPECIES INORGÁNICAS	131
<i>Manuel Hernández-Córdoba</i>	
Objetivos	132
3.1. Introducción.....	132

3.2. Disolución de muestras sólidas.....	133
3.2.1. Procedimientos convencionales para la digestión por vía húmeda ...	135
3.2.2. Mineralización por vía seca	137
3.2.3. Empleo de energías auxiliares para la mejora del proceso	143
3.3. Técnicas más comunes para la determinación.....	159
3.3.1. Técnicas clásicas	159
3.3.2. Técnicas electroquímicas.....	161
3.3.3. Espectrofotometría de absorción molecular UV-visible.....	165
3.3.4. Fluorescencia molecular. Quimioluminiscencia	169
3.3.5. Espectrometría de absorción atómica	175
3.3.6. Espectrometría de fluorescencia atómica	192
3.3.7. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	193
3.3.8. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente	196
3.4. Especiación	201
3.4.1. Especiación de cromo.....	202
3.4.2. Especiación de arsénico	203
3.4.3. Especiación de estaño	208
3.4.4. Especiación de mercurio	210
3.4.5. Especiación de selenio.....	211
3.4.6. Especiación de plomo.....	215
3.4.7. Especiación no cromatográfica	217
3.5. Cuestiones	219
3.6. Seminarios	220
Bibliografía	221
4. LA DILUCIÓN ISOTÓPICA EN EL ANÁLISIS DE TRAZAS	223
<i>J. Ignacio García-Alonso y Pablo Rodríguez</i>	
Objetivos	224
4.1. Introducción	224
4.1.1. La trazabilidad en el análisis de trazas.....	224
4.1.2. La naturaleza isotópica de los elementos	225
4.1.3. Obtención de isótopos estables enriquecidos y preparación de compuestos marcados isotópicamente	228
4.1.4. El concepto de dilución isotópica	230
4.2. Fundamentos del análisis por dilución isotópica.....	231
4.2.1. La dilución isotópica en análisis elemental	233
4.2.2. La dilución isotópica en análisis de especiación	237
4.2.3. La dilución isotópica en el análisis orgánico y bioquímico	245
4.3. Aspectos prácticos de aplicación.....	248
4.3.1. Medida de relaciones isotópicas mediante ICP-MS para análisis elemental y especiación.....	248
4.3.2. Aplicación de la dilución isotópica mediante GC-MS y fuente de ionización electrónica.....	262

4.3.3. Aplicación de la dilución isotópica mediante HPLC-MS(MS) y fuente de ionización de electro spray	266
4.3.4. La dilución isotópica en la certificación de materiales de referencia ..	271
4.4. Nuevas tendencias en análisis por dilución isotópica	273
4.4.1. La deconvolución de perfiles isotópicos	273
4.4.2. La dilución isotópica post-columna en análisis orgánico.....	276
4.5. Conclusiones	277
4.6. Ejercicios y cuestiones	279
Bibliografía	281
5. MINIATURIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS	283
<i>Lourdes Ramos y Miren Pena</i>	
Objetivos	284
5.1. Necesidad y problemática de la miniaturización en la Química Analítica ..	284
5.1.1. Objetivos de la miniaturización en la Química Analítica.....	286
5.1.2. Definición, ventajas y limitaciones de los sistemas acoplados en Química Analítica.....	287
5.2. Miniaturización en el tratamiento de muestras líquidas	290
5.2.1. Técnicas miniaturizadas basadas en el uso de disolventes	290
5.2.2. Técnicas basadas en el uso de sorbentes.....	298
5.3. Miniaturización en el tratamiento de muestras sólidas.....	322
5.3.1. Dispersión de la matriz en fase sólida (MSPD).....	323
5.3.2. Extracción acelerada con fluidos y disolventes.....	329
5.3.3. Desorción térmica directa de sólidos (DTD).....	333
5.4. Cuestiones	333
Bibliografía	333
6. MÉTODOS AUTOMÁTICOS PARA EL ANÁLISIS DE TRAZAS	337
<i>Víctor Cerdà, Amalia Cerdà y José Manuel Estela</i>	
Objetivos	338
6.1. Introducción.....	338
6.2. Analizadores: discontinuos, continuos	339
6.3. Descripción de las técnicas de flujo	341
6.3.1. Análisis en flujo segmentado (SFA).....	341
6.3.2. Análisis por inyección en flujo (FIA)	343
6.3.3. Análisis por inyección secuencial (SIA)	346
6.3.4. Métodos de análisis en flujo multiconmutados	350
6.4. Fundamentos teóricos de las técnicas de flujo	355
6.4.1. Fenómenos de convección y de difusión: variación del perfil de la muestra a lo largo de su recorrido.....	356
6.4.2. Coeficiente de dispersión.....	357
6.4.3. Influencia del volumen de muestra inyectado.....	358

6.4.4. Relación entre el coeficiente de dispersión y el volumen de muestra inyectado.....	359
6.4.5. Solapamiento de picos y $S_{1/2}$	360
6.4.6. Influencia de la longitud de las tuberías sobre el coeficiente de dispersión.....	360
6.4.7. Influencia del caudal sobre el valor de la dispersión.....	362
6.4.8. Influencia del diámetro de la tubería.....	362
6.4.9. Influencia del diámetro del serpentín.....	363
6.5. Modalidades de determinaciones analíticas.....	364
6.5.1. Determinaciones basadas en la curva de calibrado.....	364
6.5.2. Técnicas de flujo detenido.....	366
6.5.3. Análisis multiparamétrico.....	368
6.5.4. Sistemas inteligentes.....	371
6.6. Métodos de separación y preconcentración.....	372
6.6.1. Extracción líquido-líquido.....	372
6.6.2. Extracción en fase sólida.....	376
6.6.3. Células de difusión gaseosa.....	382
6.6.4. Eliminación de gases.....	386
6.6.5. Diálisis.....	388
6.7. Software.....	390
6.7.1. Introducción.....	390
6.7.2. Programas propuestos para las técnicas de flujo.....	390
6.7.3. Autoanalysis.....	391
6.8. Ejercicios.....	395
Bibliografía.....	397
7. MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICO.....	399
<i>Carlos Ubide</i>	
Objetivos.....	400
7.1. Velocidades de reacción.....	401
7.1.1. Ecuación o ley de velocidad.....	402
7.1.2. Ecuaciones de velocidad integradas.....	403
7.1.3. Técnicas instrumentales y datos cinéticos.....	404
7.2. Condiciones prácticas de trabajo.....	406
7.3. Señales analíticas para calibración.....	410
7.4. Métodos quimiométricos.....	417
7.4.1. Calibración univariante.....	418
7.4.2. Regresión Lineal Múltiple (MLR).....	419
7.4.3. Reducción de variables-Análisis en Componentes Principales (PCA).....	421
7.4.4. Regresión en Componentes Principales (PCR).....	424
7.4.5. Regresión Parcial por Mínimos Cuadrados (PLS).....	425
7.4.6. Otros métodos de calibración multivariable.....	427
7.4.7. Evaluación de métodos de calibración multivariable.....	427
7.4.8. Otros métodos quimiométricos.....	428

7.5. Reacciones no catalizadas. Determinaciones individuales	428
7.6. Determinaciones multicomponentes	431
7.6.1. Método de la extrapolación logarítmica	432
7.6.2. Métodos de las ecuaciones proporcionales.....	439
7.6.3. Métodos quimiométricos.....	443
7.7. Métodos catalíticos sin enzimas.....	445
7.8. Métodos catalíticos con enzimas	451
7.8.1. Cinética del proceso enzimático.....	452
7.8.2. Determinación de la actividad enzimática.....	455
7.8.3. Determinación de sustratos	457
7.8.4. Activación e inhibición enzimática	461
7.9. Instrumentación.....	467
7.10. Evaluación global de los métodos de análisis cinético	469
7.11. Problemas de métodos de análisis cinético	471
Bibliografía.....	474
Glosario	476