

NUEVAS TENDENCIAS EN LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LAS AGUAS

1. Introducción

2. Evolución de las técnicas analíticas aplicadas al agua

3. Novedades incluidas en normas oficiales

3.1. *Cromatografía iónica*

3.2. *Espectroscopia de emisión atómica (AES) con plasma inductivamente (ICP)*

3.3. *Electrodos específicos*

3.4. *Análisis automáticos*

4. Nuevas aplicaciones de técnicas o equipos

4.1. *Análisis de cationes por cromatografía iónica*

4.2. *Determinación de metales de transición por cromatografía iónica con quelación*

4.3. *Determinación de cationes y otras sustancias con electrodos específicos*

4.4. *Nebulización ultrasónica con ICP*

5. Nuevas técnicas

5.1. *Determinación de nitrógeno total por quimiluminiscencia*

5.2. *Extracción con fluidos en condiciones supercríticas*

5.3. *Sensores de fibra óptica*

A manera de epílogo

NUEVAS TENDENCIAS EN LAS TECNICAS ANALITICAS DE LAS AGUAS

Francisco Armijo Castro
Profesor Asociado. Cátedra de Hidrología Médica

1. INTRODUCCION

El diccionario de la Real Academia de la Lengua Española define como tendencia, la propensión o inclinación en los hombres o en las cosas hacia determinados fines.

Teniendo en cuenta esta definición, dedicaremos esta ponencia a destacar la evolución que han tenido en los últimos años las técnicas analíticas, aplicadas a las aguas, basándonos en la información de normativas oficiales y en las novedades y mejoras introducidas por investigadores y fabricantes de equipos.

Consideraremos como tendencias:

- * NOVEDADES INCLUIDAS EN NORMAS OFICIALES
- * NUEVAS APLICACIONES DE TECNICAS O EQUIPOS
- * NUEVAS TECNICAS

Antes de adentrarnos en el tema debemos concretar el campo de aplicación de las técnicas analíticas al amplio concepto de aguas que aparece en el título de la ponencia.

El 22 de Julio de 1.991 se publicaba el Real Decreto 1164/ 1.991 en el que se aprobó la reglamentación para la elaboración, circulación y comercio de aguas de bebida envasadas.

En su artículo 2º se definen las aguas minerales naturales, las aguas de manantial y las aguas preparadas, y desde el punto de vista del análisis de los parámetros que han de ser controlados en ellas, se hacen reiteradas menciones al decreto 1138/1.990.

Este otro Real Decreto de 14 de Septiembre de 1.990 es la actual reglamentación española sobre el control de calidad de las aguas potables de consumo público.

En esta Reglamentación se dan unos niveles guía, que son los valores cuantitativos de los parámetros representativos de los caracteres de potabilidad, correspondientes a una calidad deseada en el agua potable. También aparecen definidas las Concentraciones Máximas Admisibles, valores de los parámetros anteriormente citados correspondientes a la mínima calidad admisible en el agua potable.

También en esta Reglamentación se incluyen en su anexo H los llamados Métodos analíticos de referencia, que según el apartado 3.3 se utilizarán siempre que sea posible.

Estos Métodos de referencia incluyen doce técnicas generales de análisis diferentes para determinar los 53 parámetros fisicoquímicos que incluye la Reglamentación. Estas técnicas analíticas son:

- * GRAVIMETRIAS. * VOLUMETRIAS. * POTENCIOMETRIAS.
- * CONDUCTIMETRIAS. * TURBIDIMETRIAS. * ESPECTROFOTOMETRIAS EN EL UV Y VISIBLE. * ESPECTROFOTOMETRIAS EN EL INFRARROJO.
- * FLUOROMETRIA ULTRAVIOLETA. * CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA.
- * CROMATOGRAFIA LIQUIDA. * CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA.
- * ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Por otra parte las aguas mineromedicinales han quedado fuera de este Real Decreto, según el cual, se regulan por su legislación específica.

De acuerdo con el profesor ARMIJO VALENZUELA podemos considerar como aguas mineromedicinales a las que procediendo de un manantial o fuente, pueden ser utilizadas directamente con fines terapéuticos por haber sido así reconocido por los Organismos competentes, siendo, por lo tanto, verdaderos agentes medicamentosos (1).

Desde un punto de vista analítico en las aguas mineromedicinales deberemos tener en cuenta los elementos siguientes:

- * Los necesarios para determinar su composición predominante, cloruros, sulfatos bicarbonatos, carbonatos, sodio, calcio y magnesio.
- * Los elementos activos hierro, sulfhidratos, sulfhídrico y anhídrido carbónico.
- * Aquellos otros elementos que no siendo predominantes son necesarios para realizar el balance iónico del análisis: nitratos y potasio.

Todas estas sustancias están incluidas entre los analitos que deben controlarse en las aguas potables de consumo reglamentadas por el Real Decreto 1138/1.990, por lo tanto, los comentarios que hagamos para este tipo de aguas, son válidos desde el punto de vista analítico, para las aguas mineromedicinales.

Queda así claro que el concepto general de aguas, que aparece en el título de la ponencia, está en este caso acotado por el de aguas potables, definido en el Real Decreto 1138/1.990, desde el punto de vista de los parámetros a analizar.

2. EVOLUCION DE LAS TECNICAS ANALITICAS APLICADAS AL AGUA

Para estudiar la evolución de las técnicas de análisis de las aguas a lo largo de los últimos años debemos utilizar una Norma común que proporcione homogeneidad de criterio a la hora de seleccionar las técnicas. Como tal nos ha parecido la más adecuada los Métodos Estándar (Standard Methods for the Examination of Water and Waste water), muy conocidos por todos los que de alguna manera nos dedicamos al análisis de aguas y que han sido tomados como referencia en muchas legislaciones, incluida la Orden de Julio de 1.987 en la que se aprobaron los métodos oficiales de análisis para aguas potables en España.

La primera edición de los Métodos Estándar se publicó en 1905 como resultado de un movimiento, que tuvo como propósito lograr la adopción de métodos uniformes y eficientes para el análisis de las aguas. Desde entonces se han venido publicando nuevas ediciones para incluir los continuos adelantos en la tecnología analítica y actualmente está en vigor la 17ª, traducida incluso al castellano.

Decidido ya que podemos tomar los Métodos Estándar como base para este estudio pasemos a comparar lo descrito en ellos en los últimos treinta años. Utilizando las ediciones N° 11 de 1.960, la 14 de 1.975, la 15 de 1.980 y la 17 de 1.989. Como nexo de unión entre todas ellas, y para elegir el número de parámetros a tener en cuenta utilizaremos los incluidos en el Real Decreto 1138/1.990 de 14 de Septiembre de 1.990 para el control de calidad de las aguas potables de consumo público (2,3,4,5).

En el citado decreto se incluyen 53 parámetros que utilizaremos como elementos base de comparación. Así, hace 30 años, en la edición de 1.960 se incluían las métodos analíticas de cuarenta de estos parámetros, analizados mediante nueve técnicas diferentes. La más empleada era la espectrofotometría en el rango del visible, seguida de las volumetrías y de las más clásicas gravimetrías

En los años 70 la edición número 14 incluía métodos para 51 de los parámetros citados siendo la espectroscopía en el visible la técnica más empleada, pero seguida de cerca por la espectrofotometría de absorción atómica. En esta edición, aunque las volumetrías y gravimetrías mantienen un número de aplicaciones similar a la de años anteriores, la polarografía, los electrodos específicos y la cromatografía en fase gaseosa eran técnicas que se incorporaban al campo analítico como principales novedades.

Al comienzo de la década de los ochenta, los Métodos Estándar tenían métodos para 52 de los parámetros objeto de estudio y quizás los cambios más importantes eran la desaparición de la polarografía como técnica analítica para los componentes de las aguas y el incremento de elementos valorados por absorción atómica o electrodos específicos.

La situación al comienzo de la década actual nos la presenta la 17 edición en la que destacan las técnicas de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente con aplicaciones a 22 metales y la cromatografía iónica con supresión química que se presenta como técnica para separar y cuantificar seis aniones, desbancando a la tradicional y farragosa gravimetría en el orden de prioridad en el análisis de sulfatos.

En la tabla que se incluye en el ANEXO 1 se muestra un resumen de las técnicas utilizadas en las diferentes ediciones. En función de estos datos y de acuerdo con las consideraciones hechas en las primeras páginas podemos establecer las siguientes divisiones:

1.- NOVEDADES INCLUIDAS EN NORMAS OFICIALES.

- 1.1.- CROMATOGRAFIA IONICA.
- 1.2.- ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.
- 1.3.- ELECTRODOS ESPECIFICOS.
- 1.4.- ANALISIS AUTOMATICOS.

2.- NUEVAS APLICACIONES DE TECNICAS O EQUIPOS.

- 2.1.- ANALISIS DE CATIONES POR CROMATOGRAFIA IONICA.
- 2.2.- DETERMINACION DE METALES DE TRANSICION POR CROMATOGRAFIA IONICA CON QUELACION.
- 2.3.- DETERMINACION DE CATIONES Y OTRAS SUSTANCIAS POR ELECTRODOS ESPECIFICOS.
- 2.4.- NEBULIZACION ULTRASONICA CON EA ICP.

3.- NUEVAS TECNICAS.

- 3.1.- ANALISIS DE NITROGENO POR QUIMILUMINISCENCIA.
- 3.2.- EXTRACCION CON FLUIDOS EN CONDICIONES SUPERCRITICAS.
- 3.3.- DETECTORES DE FIBRA OPTICA.

3.- NOVEDADES INCLUIDAS EN NORMAS OFICIALES

3.1. Cromatografía Ionica

El término general de cromatografía se emplea para denominar a cierto número de técnicas fisicoquímicas de separación fundamentadas en la distribución de un soluto entre una fase móvil y una fase estacionaria (6).

La cromatografía iónica es una técnica relativamente moderna, pues fue presentada en 1.975 por SMALL, STEVENS y BAUMANN, que se ha desarrollado en un breve plazo de tiempo no solo como un eficaz sistema de análisis de aniones inorgánicos, sino como una versátil técnica de análisis de especies iónicas de todo tipo.

En comparación con las técnicas convencionales, fotometría, gravimetría, turbidimetría, la cromatografía iónica presenta las siguientes ventajas:rapidez de los análisis, sensibilidad, selectividad y posibilidad de determinar simultáneamente un cierto número de componentes de una muestra.

Los componentes básicos de un cromatógrafo iónico son los siguientes: Una bomba que hace circular la fase móvil a través del cromatógrafo, esta bomba está dotada de los mecanismos adecuados para conseguir un flujo libre de pulsos.

La muestra se introduce en el sistema por medio de un inyector tipo «loop» y una válvula de tres vías. En una determinada posición de la citada válvula la muestra pasa a las columnas impulsada por la fase móvil.

La parte más importante del cromatógrafo es la columna separadora,la selección de una fase estacionaria adecuada así como de los parámetros cromatográficos apropiados determina la calidad de los análisis.

El detector más utilizado en cromatografía iónica es el de conductividad eléctrica colocado después de la columna separadora. Este sistema de detección incluye normalmente, un mecanismo de supresión química destinado a reducir la señal de la línea base del eluyente al mismo tiempo que convierte las especies de interés en otras de mayor conductividad (7).

En 1.985 se introdujo por DIONEX otra mejora en los sistemas de supresión, la llamada supresión por micromembrana, en ella los efluentes de la columna separadora fluyen entre dos membranas intercambiadoras de cationes, en el caso de análisis de aniones, circulando el regenerante a contra corriente por el exterior de las membranas (8).

La cromatografía iónica es un método aceptado en las normas alemanas DIN 38 405 y las norteamericanas EPA Método 300.0 para el análisis de aniones, y también aparece, como ya hemos dicho,

como Método Estándar en la edición de 1.989 para el análisis aniónico empleando el sistema de supresión química.

La cromatografía iónica ha supuesto la realización del sueño del analista de aguas: Separar y cuantificar, en tiempos hasta inferiores hasta 4 minutos, los aniones usuales en las aguas potables con equipos relativamente sencillos. Además otros aniones del tipo llamado orgánico: acetato, formiato, oxalato pueden analizarse conjuntamente e incluso en concentraciones del orden de la parte por billón e inferior.

En la tabla siguiente exponemos los valores analíticos garantizados por « DIONEX» para aguas de gran pureza mediante la preconcentración de 25 ml y utilizando un loop de 100 microlitros.

ANION	RANGO	LIMITE MINIMO DE DETECCION
CL ⁻	0.2-5 *	0.02 *
NO ₃ ⁻	1-5 *	0.1 *
PO ₄ (3 ⁻)	5-15 *	0.2 *
SO ₄ =	1-15 *	0.2 *

* (microgramos/litro)

3.2. Espectroscopia de emisión atómica (AES) con plasma acoplado inductivamente (ICP)

De una manera muy general podemos decir que la espectroscopia de emisión atómica es un proceso en el que se mide la luz emitida por un átomo o ión en estado excitado.

La emisión de luz se produce cuando una cantidad suficiente de energía, eléctrica o térmica, actúa sobre un átomo libre o ión excitándolo hasta un estado energéticamente inestable. Cuando el átomo o ión retorna a su configuración estable o estado fundamental emiten energía en forma de luz de una longitud de onda específica de cada elemento.

El componente más crítico de estos equipos lo constituye el sistema de atomización dado que debe procurar la energía suficiente para la excitación de los átomos al mismo tiempo que los atomiza.

A lo largo del tiempo se han empleado diferentes fuentes de energía como llamas o arcos de chispa preferentemente cuando se trabaja con muestras sólidas, pero son caras y difíciles de emplear. Debido a estos inconvenientes la emisión atómica no alcanzó la popularidad de su pariente la absorción atómica.

A comienzos de la década de los 80 aparecen los primeros equipos comerciales con la técnica del plasma inductivamente acoplado (ICP) como fuente de emisión atómica.

En una fuente de plasma inductivamente acoplado partimos de un plasma de argón obtenido por la interacción de un campo de radio frecuencia y el gas argón ionizado.

La corriente de argón fluye entre dos tubos de cuarzo y se hace conductora por exposición a una descarga eléctrica que crea iones y electrones. Estos, son obligados a circular, dentro del campo

magnético, por un espacio anular cerrado en el que sufren un calentamiento debido a la resistencia que encuentran, provocándose una ionización adicional.

Este proceso, de rápida ejecución, consigue que el plasma se expanda en todas las direcciones, tomando forma de toroide o de doughnut, en cuyo centro se inyecta la muestra en forma aerosol, quedando confinada en una estrecha región del espacio consiguiéndose una fina fuente de emisión óptica en una atmósfera químicamente inerte.

Los átomos de la muestra están sometidos a temperaturas de 6.000 a 8.000 K consiguiéndose una disociación casi completa, lográndose así una reducción de las interferencias químicas.

En la tabla tenemos una lista con los elementos que pueden ser analizados por este método, con sus límites de detección, utilizándose nebulización neumática convencional (9).

ELEMENTO	LIMITE DE DETECCION		COEFICIENTE DE VARIACION	
	µg/l		para 1 mg/l	para 10 mg/l
Ag	6		0.6	0.3
Al	20		1.5	0.9
As	30		1.2	1.0
B	5		0.6	0.5
Ba	1		0.4	0.3
Be	0.5		0.7	0.6
Ca	0.5		0.5	0.4
Cd	2		0.8	0.4
Co	3		0.8	0.7
Cr	6		0.6	0.6
Cu	2		0.2	0.2
Fe	3		0.6	0.5
Mg	0.5		0.4	0.3
Mn	1		0.7	0.4
Mo	5		0.7	0.7
Na	20		1.0	0.5
Ni	10		0.4	0.3
P	50		1.5	0.5
Pb	20		1.1	0.9
Sb	30		-	-
Sn	30		1.0	0.8
Sr	0.5		0.5	0.3
U	5		0.4	0.2
Zn	2		0.5	0.4

3.3. Electrodo Específicos

La última edición, le 1.989, de los Métodos Estandar incluye 7 determinaciones, de las recogidas en el Real Decreto 1138 que pueden ser realizadas empleando electrodos específicos: F^- , CN^- , NO_3^- , NH_4^+ , Nitrógeno orgánico, S= y O_2 (5).

De una manera muy breve y general esta técnica, hoy sobradamente conocida, se basa en la medida de la diferencia de potencial existente entre un electrodo específico y un electrodo de referencia colocados en la misma solución que resulta ser función de la actividad de los iones correspondientes al electrodo específico.

Existen unos 30 tipos de electrodos específicos sensibles a los iones cuyas características pueden ser estudiadas en los manuales de los fabricantes. En general las determinaciones con estos electrodos son relativamente sencillas, no resultando afectadas por el color, la turbidez o la viscosidad de las muestras.

Además de los Métodos Estandar otras Normas de reconocida solvencia han aprobado métodos de análisis para aguas, basados en los electrodos específicos, tal es el caso de ASTM para F^- , NH_3 , O_2 , CN^- , Cl^- o EPA para F^- , NH_3 y O_2 .

En la tabla siguiente resumimos los datos de los electrodos según la información de la marca ORION

ELECTRODO	TIPO	RANGO DE CONCENTRACION mg/l	INTERFERENCIAS
CIANUROS (CN^-)	Sólido	0.2-260	$S^=$, I^- , Br^- , Cl^-
CLORUROS (Cl^-)	Sólido	1.8-35.500	$S^=$, I^- , Br^- , CN^-
FLUORUROS (F^-)	Sólido	0.02-saturado	OH^-
NITRATOS (NO_3^-)	Membrana	0.1-14.000	I^- , ClO_3^- , CN^- , HS^- , $CO_3^=$, HCO_3^- , Br^- , F^- , Cl^- , $PO_4(3^-)$,
AMONIO (NH_4^+)	Sensible gases	0.01- 17.000	Aminas volátiles
OXIGENO (O_2)	Sensible gases	0-20	CO_2 y ácidos volátiles

3.4. Analisis automáticos

En los últimos años se han desarrollado técnicas automáticas para el control continuo de las aguas debido a la necesidad de mantener un control riguroso de su calidad mediante determinaciones rápidas y seguras que permitan un gran número de análisis.

El análisis automático consiste en realizar de forma automatizada las distintas operaciones que realizamos normalmente en el laboratorio: preparación y toma de muestra, dilución, mezcla con reactivos, extracción, lectura y cálculos. Se utilizan los métodos clásicos aplicados a métodos normalizados o a técnicas usuales en el análisis de aguas (10).

La automatización puede ser parcial o total. En el primer caso se suceden de manera automática las funciones que se realizan en el laboratorio: toma de muestras, análisis y lectura de manera secuencial en elementos especializados. En el caso de la automatización total el análisis se realiza en flujo continuo, la vena líquida impulsada por una bomba avanza continuamente y las reacciones químicas se realizan en esta vena progresivamente.

El control automático en continuo permite detectar una contaminación accidental que podría escapar a un control puntual realizado mediante toma de muestra y análisis en el laboratorio así como calcular los valores medios en espacios de tiempo dilatados.

En los Métodos Estándar, edición de 1.975, se incluían seis determinaciones automatizadas, concretamente Cl^- , F^- , NH_3 , NO_3^- , PO_3^{3-} y SO_4^{2-} todos por medios colorimétricos (3).

En la de 1.989 son ya ocho las determinaciones puesto que a las anteriormente mencionadas se han añadido el aluminio y la sílice, también por métodos colorimétricos (5)

Si éstas son las determinaciones automáticas que podemos considerar oficiales, las tendencias en estas técnicas vienen dadas por la utilización de otros métodos de medida distintos de los colorimétricos.

Sabemos de la existencia y del buen funcionamiento de equipos que utilizan los electrodos específicos como sistemas de valoración, de equipos que utilizan electrodos de pH o redox para valoraciones ácido base o de óxido-reducción con obtención del punto de equivalencia, bien por obtención de un potencial o Ph determinado, o por el cálculo de la máxima pendiente.

Existen también en el mercado equipos automáticos para determinar parámetros orgánicos basados en el carbono como el carbono orgánico total con detector de infrarrojos o la demanda química de oxígeno con métodos totalmente de acuerdo con las Normas empleadas para su determinación en el laboratorio.

4. NUEVAS APLICACIONES DE TECNICAS O EQUIPOS

En este apartado incluiremos aquellas técnicas analíticas que han sido emitidas por los Métodos Estándar para algún tipo de analito ya reseñado, pero que pueden ser utilizadas o ampliadas para otros de los incluidos en el Real Decreto 1138/1990.

4.1. Analisis de cationes por cromatografía Ionica

Seguramente la cromatografía iónica fue ideada para solventar de una manera fácil y rápida el análisis de aniones, pero esta técnica puede utilizarse, con las columnas de intercambio iónico adecuadas, para determinar cationes con el mismo equipo y facilidad.

En la tabla siguiente exponemos los valores analíticos garantizados por DIONEX en las mismas condiciones de preparación que las citadas en el caso de los aniones.

CATION	RANGO μg/l	LIMITE MINIMO DE DETECCION μg/l
Li ⁺	0.5-15	0.05
Na ⁺	0.3- 5	0.03
K ⁺	0.5- 5	0.10
NH ₄ ⁺	0.5-10	0.10
Ca (2+)	4 -15	0.40
Mg (2+)	1 -10	0.20

Tenemos noticias muy recientes sobre la puesta a punto, y ya a disposición de los analistas, de nuevas columnas supresoras, que trabajando con agua como líquido regenerante, facilitan aun más el análisis, son las llamadas supresoras autorregenerantes.

4.2. Determinación de metales de transición por cromatografía Iónica con quelacion

La determinación de elementos traza en matrices complejas, como pueden ser en nuestro caso: agua de mar, salmueras, o aguas mineromedicinales de mineralización elevada, ha constituido uno de los más complicados retos para el analista. De manera general estas matrices presentan elevadas concentraciones de metales alcalinos y alcalino térreos, que producen interferencias y pérdidas de sensibilidad en la mayoría de las técnicas empleadas en la determinación de metales a nivel de partes por billón.

La nueva técnica de cromatografía iónica con quelación, comienza con la concentración de la matriz en una columna adecuada que retiene selectivamente los iones de metales polivalentes partiendo, normalmente, de una muestra de 5 a 50 ml. Los metales alcalinos y los aniones no son retenidos por la columna de quelación y son evacuados directamente. Posteriormente los metales alcalinotérreos se eluyen selectivamente de la columna con eluyente adecuado.

Los metales de transición y los lantánidos son eluidos a una segunda columna concentradora de la que pasan a la columna separadora en la que sufren el verdadero proceso cromatográfico.

La detección se lleva a cabo por absorción en el visible después que los metales reaccionan con el indicador en un reactor de membrana colocado a la salida de la columna separadora.

Esta técnica analítica puede aplicarse a la determinación de Fe, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Cd, Pb y los lantánidos.

Los límites de detección están comprendidos entre 0,1 y 0,5 nanogramos empleándose de 15 a 30 minutos en la realización del análisis completo (11).

4.3. Determinación de cationes y otras sustancias con electrodos específicos

Además de los iones citados anteriormente existen otros como Br⁻, Ca(2+), Cd(2+), K⁺, Ag⁺, Na⁺ y CO₃ (2-) que pueden ser determinados mediante electrodos específicos adecuados.

Por otra parte, una aplicación muy interesante de este tipo de equipos es la determinación de tensoactivos iónicos mediante electrodos específicos de tensoactivos y otro tensoactivo de carga opuesta como reactivo, encontrándose automáticamente el punto de equivalencia (12).

En la tabla siguiente resumimos los datos principales de los electrodos según la información de ORION.

ELECTRODO	TIPO	RANGO CONCENTRACION mg/l	INTERFERENCIAS
Carbonatos (CO ₃ ⁼)	Sensible gases	4.4- 440	Acidos volátiles débiles
Bromuros (Br ⁻)	Sólidos	0.4-79900	S= ⁼ ,I ⁻ ,CN ⁻ ,Cl ⁻ y NH ₃
Calcio (Ca(2+))	Membrana	0.02-40100	Pb(2+),Na ⁺ ,Hg(2+) Sr(2+), Fe(2+) Cu(2+),Ni(2+),Li ⁺ K ⁺ ,Ba(2+),Zn(2+) Mg(2+)
Cadmio (Cd(2+))	Sólido	0.2- 260	S= ⁼ ,I ⁻ ,Br ⁻ ,Cl ⁻
Sulfuros (S= ⁼)	Sólido	0.003-32100	Hg(2+)(10 ⁻⁷ M)
Plomo (Pb(2+))	Sólido	0.2 -20700	Ag ⁺ ,Hg(2+),Cu(2+) Cd(2+), Fe(2+)
Potasio (K ⁺)	Membrana	0.04-39000	Cs ⁺ ,NH ₄ ⁺ ,Tl ⁺ ,Ag ⁺ , Li ⁺ ,Na ⁺
Sodio (Na ⁺)	Sólido	0.02-saturado	Ag ⁺ ,Li ⁺ ,Cs ⁺ ,K ⁺ , Tl ⁺

4.4. Nebulización ultrasónica con ICP

Para aumentar el rendimiento analítico de la Espectroscopía Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) en la determinación del plomo y de otros elementos presentes en las aguas de bebida, se puede emplear un nebulizador ultrasónico en lugar del neumático.

De forma muy elemental podemos decir que los nebulizadores ultrasónicos utilizan las fuerzas mecánicas procedentes de un cristal oscilante para romper la corriente de la muestra líquida en gotas pequeñas de tamaño uniforme comprendido entre 1 a 5 μm .

El vapor resultante es arrastrado por una corriente de argón a una cámara caliente en la que se evapora el disolvente y el aerosol seco se introduce al quemador del espectrofotómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (13).

En la tabla incluida en el ANEXO 2 se resumen los límites de detección en $\mu\text{g/L}$ de los equipos de espectrofotometría de absorción y emisión atómica, proporcionados por los fabricantes, en la que podemos comprobar la mejoría que proporciona el nebulizador de ultrasonidos frente al convencional (14).

5. NUEVAS TECNICAS

En este último apartado podríamos incluir muchísimas técnicas en diferentes niveles de estudio o de aplicación que sobrepasarían con mucho nuestras posibilidades. Por eso nos vamos a limitar a describir tres técnicas de las que tenemos cierta experiencia, bien por ser equipos con los que hemos trabajado ya, o por constituir, como en el caso de los sensores ópticos, un plan multidisciplinar de trabajo de la Universidad Complutense en el que está incluida la Catedra de Hidrología Médica.

5.1. Determinación de nitrógeno total por quimiluminiscencia

Durante muchos años los químicos han buscado un método más rápido y preciso para determinar el nitrógeno total de una muestra, una alternativa más eficaz del conocido procedimiento de Kjeldahl.

Esta alternativa puede ser la utilización de la quimiluminiscencia como sistema de cuantificación del nitrógeno. Previamente el nitrógeno de la muestra es convertido en óxido nítrico mediante una pirólisis oxidativa en un pirotubo calentado en un horno.

El óxido nítrico, cuando se pone en contacto con ozono, produce una molécula de dióxido de nitrógeno metastable. Cuando la molécula metastable vuelve a su estado inicial emite un fotón de luz que puede ser medida cuantitativamente a una longitud de onda de 700 a 900 nm(15).

5.2. Extracción con fluidos en condiciones supercríticas

Desde los primeros trabajos del botánico ruso-italiano MIKHAIL TSVETT en 1.906 hasta nuestros días, una abanico de técnicas cromatográficas han supuesto la solución de problemas que de otra manera

habría sido muy difícil de solventar. Por desgracia las técnicas de preparación de muestras para aplicar posteriormente a los cromatógrafos no han tenido un avance tan vertiginoso.

Buena prueba de ello es que el aparato desarrollado por FRANZ RITTER VON SOXHLET, contemporáneo de TSVETT, es todavía el sistema principal para la preparación de muestras por extracción (16).

El punto de partida de la extracción con fluidos en estado supercrítico es posiblemente el trabajo de K.ZOSEL en 1.978 (17). El uso de la extracción con fluidos en estado supercrítico aplicada a la cromatografía comenzó con los trabajos de STAHL y SCHILZ para la cromatografía en capa fina (18) de UNGER y ROUMELIOTIS para la HPLC (19) y de MARION R. ANDERSEN para la cromatografía gaseosa y la supercrítica (20).

Las propiedades físicas de los fluidos en condiciones supercríticas son muy interesantes desde el punto de vista de la extracción, principalmente la difusión, la viscosidad y la densidad, con valores comprendidos entre los de los líquidos y los de los gases correspondientes.

Según L. EZZEL y B. E. RICHTER se pueden extraer y cromatografiar ciertos analitos con fluidos en fase supercrítica después de su extracción de un cartucho en el que se concentran previamente las muestras acuosas (21). Los analitos son: pesticidas como Diazinón, Clorpirifos, Heptaclor, Aldrín o Mirex y ftalatos, plastificantes de fácil extracción durante las operaciones de laboratorio, que interfieren el análisis de los pesticidas cuando se usa un detector de captura electrónica.

Estos analitos se retienen de la fase acuosa en un cartucho de fase sólida (Fluorisil, ODS ,Tenex GC) del que se extraen con CO₂ en condiciones supercríticas, bien sólo o modificando su polaridad con acetonitrilo o metanol (22).

Existen equipos comerciales « DIONEX » para la extracción con fluidos en fase supercrítica, que permiten realizar el trabajo de extracción en solo unos minutos. Los equipos controlan automáticamente la presión y la temperatura del gas, así como el tiempo de extracción. Pueden trabajar a presiones de hasta 10.000 psi (68,5 MPa) y temperaturas de 150° C. y como hemos dicho que la solubilidad en los fluidos supercríticos es directamente proporcional a la presión podemos obtener, sin duda, las condiciones adecuadas para la mejor extracción.

5.3. Sensores de fibras optica

Son dispositivos que cuando se exponen a estímulos de tipo químico o físico causan alteraciones en las propiedades ópticas de un reactivo y consecuentemente generan cambios en la radiación que circula a través de la fibra óptica conectada al detector.

De manera general puede considerarse que constan de una fibra óptica acoplada en uno de sus extremos a la fase reactiva que reacciona con el analito, para dar lugar a un aducto del que se puede medir el color o la fluorescencia generada.

Mediante otra fibra óptica la radiación se transmite desde el aducto al detector por reflexiones totales en el interior del material transmisor. A este tipo de sensores se les denomina "optosensores" u "optrodos", electrodos ópticos.

Los sensores químicos de fibra óptica presentan una serie de ventajas frente a los sensores convencionales tales como:

- * Carecen de interferencias de tipo eléctrico ya que su señal es de tipo óptico.
- * Pueden utilizarse en ambientes explosivos, puesto que no necesitan conectores eléctricos
- * No requieren electrodo de referencia, puesto que no son sensores potenciométricos
- * Pueden ser miniaturizados con facilidad. Si a esto añadimos la flexibilidad de la fibra óptica, resulta evidente que estos dispositivos pueden emplearse en la monitorización de parámetros "in vivo".
- * Por la misma razón pueden emplearse para monitorizar a distancia análisis en ambientes peligrosos. En el caso de los análisis de aguas pueden realizarse los análisis a pie de manantial o en condiciones arriesgadas.
- * Pueden responder a ciertos analitos para los que no son viables los electrodos específicos.

Los sensores de fibra óptica tienen una potencial aplicación en la determinación rápida e «in situ» de ciertos analitos. Los denominados sensores químicos responden a ciertos compuestos o especies. Existen sensores de gases, oxígeno y dióxido de carbono, de iones Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , $\text{Be}^{(3+)}$, $\text{Al}^{(3+)}$, $\text{Fe}^{(3+)}$, $\text{Zn}^{(2+)}$, $\text{Cu}^{(2+)}$.

De una manera muy sencilla y esquemática un dispositivo de sensores de fibra óptica se compone de:

- * Una fuente de luz.
- * Un sistema de monocromación, para seleccionar una determinada longitud de onda.
- * El elemento sensor con la capa reactiva que responde a los cambios de concentración del analito
- * Un sistema monocromador para aumentar la selectividad del sensor.
- * Un detector capaz de medir los cambios de intensidad de la luz que llega del terminal sensible
- * Un sistema informatizado de toma de datos.

Los sensores de fibra óptica constituyen una promesa en el campo de la tecnología analítica, estando actualmente en fase de desarrollo para superar ciertos problemas relacionados con su estabilidad (23).

A MANERA DE EPILOGO

Desde muchos siglos antes el hombre venía estudiando las propiedades de esta sustancia cuya naturaleza no conocía, el agua, y aplicando sus propiedades terapéuticas. La Hidrología Médica ha recorrido un largo camino de siglos y ha superado calladamente muchas revoluciones científicas, ha colaborado eficazmente en el desarrollo de la Química Analítica, de la Bromatología, y de la Higiene, y lo que más importante, ha devuelto la salud a muchos de los que acudieron a ella como terapia.

Finalmente, como analistas, no podemos olvidar que por muchas mejoras en las técnicas analíticas y en los equipos que se pongan a nuestra disposición, será nuestra formación científica la mejor aliada en nuestro trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARMIJO VALENZUELA, MANUEL
Compendio de Hidrología Médica
Editorial Científico-Médica. Madrid 1.968
- (2) Standard Methods for Examination of water and Wastewater
Ed. 11ª 1.960 APHA, AWWA, EPCF
- (3) Standard Methods for Examination of water and Wastewater
Edición 14ª 1.975 APHA, AWWA, EPCF
- (4) Standard Methods for Examination of water and Wastewater
Edición 15ª 1.980 APHA, AWWA, EPCF
- (5) Metodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
Edición 17ª 1.989. Diaz de Santos. Madrid.
- (6) GASCO SANCHEZ, LUIS
Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa.
Ediciones JEN Madrid 1.969
- (7) WEISS JOACHIM
Handbook of Ion Chromatography
Dionex Corporation. Sunnyvale California 1.986
- (8) SMALL HAMISH
Ion Chromatography
Plenum Pres Nueva York 1.989
- (9) FRESENIUS W. QUENTIN K.E. SCHNEIDER W.
Water Analysis
Institut Fresenius. Sprigen-Verlag. 1988
- (10) RODIER J.
Análisis de las aguas
Ediciones Omega. Barcelona 1.981
- (11) ANONIMO
Determinación de Transition Metals in Complex
Matrices Ion Chromatography
Technical Note Dionex Nº 25 Febrero 1990
- (12) TEHRANI M. THOMAE M
Use of a surfactant electrode and autotitrator
for quantitative analysis of ionic surfactants
American Laboratory. December 1.991

- (13) CHAN S., ZECHMANN CECILIA
 Determination of Lead in Drinking Water
 Using ICP-AES with Ultrasonic Nabalization
 CETAC Technical Note.
- (14) ANONIMO
 An Overview of atomic spectroscopy
 Perkin Elmer 1991
- (15) HERNANDEZ HERB
 Total bound nitrogen determination by pyrochimiluminescence
 American Laboratory. June 1.981
- (16) ASIMOV ISAAC
 Enciclopedia biográfica de Ciencia y Tecnología
 Alianza Editorial. 1987 Madrid
- (17) ZOSEL K.
 Angew Chem 90, 748 1.978
- (18) STAHL E. y SCHILZ. W
 Z. Anal Chem.
 280, 99, (1.976)
- (19) UNGER K.K. y ROUMELIOTIS, P.
 J. Chromotogr 282, 519, (1.983)
- (20) ANDERSEN MARION, SWANSON JONN PORTER NATHAN y RICHTER BRUCE
 Supercritical Fluid Extraction as a Sample
 Introduction Method for Chromatography
 Journal of ChromatographiC Science
 Vol 27 jul 1.989 371-377
- (21) EZZELL J.L RICHEER B.E
 Supercritical Fluid extraction and Chromatography of anlytes following solid phase extraction from
 water
 Lee Scietific Utah. 1.992
- (22) WHITE C.M.
 Modernm Supercritical Fluid Chromatography
 Huthig Heidelberg 1.988
- (23) CAMARA CARMEN, MORENO MARICRUZ,
 ORELLANA GUILLERMO
 Chemical sensing with fiber-optic devices
 C.R.C.Press Inc.Boca Ratón (Florida)

ANEXO N° 1

TECNICA	ABREVIATURA	1960	1975	1980	1989
AMPEROMETRIA	AMP	1	1	1	1
ABSORCION ATM.	AA	0	19	23	23
CONDUCTIMET.	COND	1	1	1	1
CROMATOG. GAS	CG	0	3	3	3
CROMAT. IONICA SUPRE. QUIMICA	CISQ	0	0	0	6
ELECTRODOS ESPECIFICOS	ELES	0	4	6	7
ESPECTRO FOTOMETRIA	ESPF	26	30	30	30
ESPECTRO GRAFIA	ESPG	0	1	0	0
FOTOMETRIA LLAMA	FLL	2	2	2	2
FLUOROMETRIA	F	0	0	0	1
GRAVIMETRIA	G	8	8	7	6
CROMAT. LIQ. ALTA RESOL.	HPLC	0	0	0	1
PLASMA ACOPL. INDUCTIVAMENTE	ICP	0	0	0	22
ESPECTROSCOP. INFRARROJO	IR	1	2	2	2
NEFELOMETRIA	N	0	1	1	1
POTENCIOMET.	P	1	2	2	2
POLAROGRAFIA	PO	0	5	0	0
TURBIDIMETRIA	T	2	2	2	2
VOLUMETRIA	V	12	10	11	11

ANEXO N° 2

ELEMENTO	AA LLAMA	Hg HIDRURO	GRAFITO	ICP	ICP MS	ICP ULTRSON
Ag	1.5		0,05	1.5	0.003	0.2
Al	45		0.3	6	0.006	
As	150	0.03	0.5	30	0.006	1
B	1000		45	3	0.09	
Ba	15		0.9	0.15	0.002	0.2
Be	1.5		0.02	0.09	0.03	
Ca	1.5		0.03	0.15	2	
Cd	0.8		0.02	1.5	0.003	0.6
Co	9		0.4	3	0.0009	
Cr	3		0.08	3	0.02	0.4
Cu	1.5		0.25	1.5	0.003	
Fe	5		0.3	1.5	0.4	
Hg	300	0.009	1.5	30	0.004	
K	3		0.02	75	1	
Mg	0.15		0.01	0.15	0.007	
Mn	1.5		0.09	0.6	0.002	
Na	0.3		0.05	6	0.05	
Ni	6		0.8	6	0.005	
P	75000		320	45	0.3	
Pb	15		0.15	30	0.001	1
Sb	45	0.15	0.4	90	0.001	
Se	100	0.03	0.7	90	0.06	2
Si	90		2.5	5	0.7	
V	60		0.3	3	0.002	
Zn	1.5		0.3	1.5	0.003	