



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

MUESTREO AMBIENTAL Y MEDICIONES ANALÍTICAS

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. INTRODUCCION

Después del flujo de monitoreo ambiental, esta unidad describirá cómo implementar la etapa de ejecución (Figura 1.):

- principios de muestreo y preparación de muestras para el análisis ambiental (U 2.1);
- principios de los métodos analíticos aplicables para la determinación de contaminantes en el medio ambiente y los requisitos de calidad para el análisis ambiental (U 2.2).



Figura 1. Etapas de flujo de monitoreo ambiental, ejecución y evaluación.

Al final de la Unidad 2, el estudiante podrá:

- describir los principios de los métodos disponibles para el muestreo ambiental y la preparación de muestras;
- seleccionar los métodos de muestreo y preparación de muestras que son apropiados para una muestra ambiental específica.
- describir los principios de los métodos analíticos disponibles para el análisis ambiental;
- identificar y seleccionar los métodos analíticos apropiados para las mediciones de contaminantes de muestras ambientales;
- describir los conceptos introductorios y las aplicaciones de la metrología en la química para el análisis ambiental.

Hay varias áreas para las que se requieren análisis de muestreo y ambientales:

- 1. control de rutina**, por ejemplo, para medir la concentración de contaminantes en el medio ambiente e identificar tendencias a corto y largo plazo;
- 2. respuesta de emergencia**, por ejemplo, para detectar la liberación accidental de contaminantes en el medio ambiente y para evaluar el riesgo y la toxicidad de los humanos y la biota;
- 3. aplicación regulatoria y cumplimiento regulatorio**: por ejemplo, para medir la cantidad de contaminantes que se liberan en el medio ambiente (emisiones

gaseosas, descargas de aguas residuales) para cumplir con los requisitos reglamentarios;

4. investigación científica, por ejemplo, para estudiar el destino y el transporte de contaminantes y evaluar la eficiencia de los sistemas de remediación.

Como ya se presentó en U1, la muestra es una porción de un sistema (entorno), representativa del lugar y momento de muestreo. Las muestras son complejos sistemas homogéneos (soluciones) o heterogéneos. Rara vez analizamos una muestra de un solo componente, en la mayoría de los casos, las muestras reales son sistemas multicomponente, que consisten en compuestos que están presentes como componente principal o como componentes de rastreo. Teniendo en cuenta la complejidad de una muestra ambiental, es obvio por qué la caracterización de estas muestras es un proceso completo y riguroso, que requiere un conocimiento inicial mínimo sobre el sitio de muestreo y la composición.

Alguna delimitación de términos debe ser mencionada:

- *componente/compuesto/sustancia* es una porción de la materia delimitada por una cierta composición elemental y que ha atribuido una fórmula química;
- *analito* representa el compuesto de interés que es sujeto de análisis;
- los *analitos* son sujetos de *determinación*;
- las *muestras* son objeto de *análisis*.

Algunos típicos compuestos tóxicos posibles que difieren cuando se controla el aire, el agua o el suelo, se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Compuestos típicos presentes en el aire, el agua y el suelo.

Compuestos	Aire	Agua	Suelo
Gases inorgánicos	O ₂ , CO ₂ , CO, SO _x , NO _x , Cl ₂ , H ₂ S, HCl	Oxígeno disuelto (OD)	
aniones	Nitrito, nitrato, sulfuro, cloruro, formiato, acetato...		
Metales pesados	Muy raro	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ²⁺	
COVs ⁽¹⁾	COVs	raro	Muy raro
COPs ⁽²⁾	PAHs ⁽³⁾ , PCBs ⁽⁴⁾ , pesticidas, explosivos		
Otros	Material particulado	detergentes	detergentes, ácidos húmicos / fúlvicos

⁽¹⁾ Compuestos Orgánicos Volátiles; ⁽²⁾ Contaminantes Orgánicos Persistentes; ⁽³⁾ Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos; ⁽⁴⁾ Bifenilos Policlorados

La tabla no presenta los parámetros de monitorización regulados, sino algunos de los grupos esperados de compuestos, de acuerdo con los criterios de diversidad: estado de agregación, naturaleza de la muestra y origen de los compuestos, composición e hidrofobicidad. Nótese que los compuestos que se pueden encontrar en muestras de agua y suelo son casi similares, debido a la llamada "solución del suelo" que contiene la mayoría de las sustancias solubles en agua dispersas en las zonas intersticiales del suelo.

2. MUESTREO AMBIENTAL

El muestreo es el término genérico que consiste en dos grupos distinguidos de operaciones:

- *operaciones previas al laboratorio* - consistentes en (i) recolección / recolección de muestras en el sitio (generalmente también denominado "muestreo"), (ii) conservación en el sitio, (iii) transporte y almacenamiento;
- *operaciones de laboratorio* - que consiste en el pretratamiento de la muestra y la preparación para el análisis; estos incluyen separación, purificación, concentración u otras operaciones.

2.1. MUESTREO

Para los compuestos que podrían sufrir transformaciones considerables durante el transporte al laboratorio, las muestras deberían analizarse in situ. Para estas mediciones, se dispone de equipos adecuados, principalmente basados en sensores selectivos y kits de reactivos. Aunque el equipo disponible no es lo suficientemente sensible y preciso para el análisis de trazas, la información de las mediciones in situ es muy valiosa y se pretende completar la caracterización final de la muestra.

La Tabla 2 presenta los siete pasos de la vida de la muestra, desde la planificación del muestreo hasta la descarga de la muestra, cuando la muestra ha expirado o cuando ya no es necesaria o válida. La tabla también enumera algunas preguntas relacionadas para tener en cuenta, con el fin de pasar por las siete etapas de la vida de la muestra.

Tabla 2. Siete pasos de la vida de la muestra

7 pasos de la vida de la muestra	Aspectos relacionados
----------------------------------	-----------------------

1. Un muestreo se planea	<ul style="list-style-type: none"> • cuándo tomar muestras • con qué frecuencia se tomarán las muestras • qué muestras recolectar (aire, agua, suelo) • a quién llevar la muestra (custodia de muestra)
2. Se identifican puntos de muestreo	<ul style="list-style-type: none"> • dónde tomar muestras
3. las muestras son recolectadas (tomadas)	<ul style="list-style-type: none"> • cómo recolectar muestras • cuántas muestras tomar • la cantidad de muestra que se necesita
4. las muestras se transfieren al laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> • cómo conservar muestras • cuánto tiempo la muestra será estable
5. las muestras son preparadas y analizadas	<ul style="list-style-type: none"> • qué propiedad analizar (física, química, biológica)
6. las muestras se transforman en un punto de datos químico	
7. las muestras caducan y se eliminan	

2.1.1. IMPORTANCIA DEL MUESTREO

El muestreo es una actividad muy importante, teniendo en cuenta que si las muestras no se recogen correctamente o si no son representativas del lugar y el momento del muestreo, los datos analíticos obtenidos en esas muestras no serán confiables, los datos se corresponderán con otras pruebas.

El muestreo depende de la complejidad y cantidad de las muestras y los analitos, así como de los requisitos de calidad del laboratorio: estándares disponibles para los métodos analíticos que se utilizarán en la etapa de medición, equipos, reactivos y materiales de referencia, o personal especializado. Cualquier información sobre el **historial de muestras** será útil para la elección óptima del método analítico.

2.1.2. PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS AMBIENTALES



Para los compuestos que son estables o pueden conservarse durante el período de pretratamiento, se usa el procedimiento de conservación. Desde el sitio de muestreo, las muestras conservadas se transportan al laboratorio y se almacenan. Estas etapas y operaciones se realizan de acuerdo con los estándares (si están disponibles) y toda la información debe registrarse cuidadosamente en las etiquetas de las muestras y los formularios estándar, para ser utilizada posteriormente en la formulación del resultado final.

Muestras de etiquetas que contienen información sobre:

- nombre de la persona que realiza el muestreo;
- fecha, hora, lugar y lugar de toma de muestra

Las muestras van acompañadas de un formulario estándar que contiene información sobre:

- propósito y objetivos de muestreo;
- tipo de análisis adicional;
- tipo y estado del contenedor de muestreo;
- observaciones sobre el alcance de la contaminación y las fuentes de contaminación;
- información meteorológica;
- condiciones de conservación de la muestra.

La preservación y el almacenamiento de muestras ambientales, son etapas previas al laboratorio, con el objetivo de evitar los procesos físicos o químicos (Tabla 3) que pueden ocurrir durante el transporte de las muestras al laboratorio.

Tabla 3. Conservación y almacenamiento de muestras ambientales

Procesos evitados		Preservación / almacenamiento de muestra
Físico	volatilización, difusión, adsorción, absorción	<ul style="list-style-type: none"> • refrigeración / congelación • elegir el contenedor de almacenamiento adecuado
Químico / Bioquímico	Degradación microbiana, reacciones químicas, reacciones fotoquímicas	<ul style="list-style-type: none"> • refrigeración / congelación • elegir el contenedor de almacenamiento adecuado • agregar reactivos químicos (conservantes)

Los procesos físicos tales como la volatilización, difusión, absorción o adsorción se evitan al enfriar y al elegir los recipientes de muestreo y almacenamiento apropiados.

Los procesos químicos y bioquímicos, así como la degradación microbiana, las reacciones químicas o fotoquímicas, también se evitan al enfriar y elegir los recipientes apropiados, adicionalmente mediante la adición de reactivos químicos, los llamados conservantes. Los reactivos utilizados como conservantes reaccionarán con ciertos compuestos presentes en la muestra, siendo esto una práctica aceptada siempre que la reacción química sea completa, controlada cualitativa y cuantitativamente. Estos procesos químicos se tendrán en cuenta durante los cálculos que llevarán a expresar el resultado final.

En la Figura 2, se presentan varias muestras recolectadas para el análisis ambiental, almacenadas en diferentes contenedores, como frascos o bolsas de plástico.



Figura 2. Ejemplos de muestras recolectadas para análisis ambiental.

La Tabla 4, da ejemplos de preservación de las muestras ambientales, qué reactivos se usan y qué procesos de degradación se pueden evitar para ciertos compuestos de interés, de origen inorgánico u orgánico. Por ejemplo:

- para evitar la precipitación de metales en forma de sus óxidos o hidróxidos, se agrega ácido nítrico, que forma nitratos metálicos solubles;
- para evitar la reacción de cianuro con cloro, se agrega ácido ascórbico, conocido como vitamina C;
- para evitar la volatilización de compuestos orgánicos volátiles, se requiere el llenado completo del contenedor de muestreo;

- el muestreo en un contenedor oscuro se utiliza para evitar la fotodegradación de los productos derivados del petróleo.

Tabla 4. Conservación de muestras Ambientales

Analito	Procesos evitados	Preservación de muestras
metales	precipitación de óxidos / hidróxidos	HNO ₃ (pH<2)
NH ₃	volatilización	H ₂ SO ₄ (pH<2)
H ₂ S y sulfuros	volatilización	Acetato de Zn y NaOH (pH>9)
cianuro	volatilización	NaOH (pH>9)
	reacción química con Cl ₂	Ácido ascórbico
compuestos orgánicos disueltos	reacción química con Cl ₂	tiosulfato de sodio
éster ftálico	difusión a través de plásticos	frascos de vidrio o teflón
COVs*	volatilización	llenado completo de los matraces
Oxígeno disuelto	introducción de oxígeno del aire	llenado completo de los matraces
PAHs**	degradación fotoquímica	matraces de vidrio oscuro
productos derivados del petróleo	adsorción en plásticos	frascos de vidrio

* COVs – Compuestos Orgánicos Volátiles; ** PAHs – Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

2.2. MUESTRA PRE-TRATAMIENTO / PREPARACIÓN

El pretratamiento / preparación de la muestra es el segundo grupo de operaciones, como etapa de preanálisis, que se realizará en las muestras, en el laboratorio. El propósito de la preparación de la muestra es traer las muestras en una forma medible.

La preparación de la muestra implica operaciones que apuntan tanto a la muestra como al analito:

- operaciones que afectan a la muestra:
- Ponderación, secado, tamizado: se utiliza para homogeneizar la muestra o eliminar la humedad;

- Cambio de fase de muestra (líquido) - adecuado para instrumentos analíticos;
 - operaciones que afectan al analito:
- aumentar/disminuir la concentración de analito (concentración/dilución) - depende de la concentración de analito en la muestra;
- Disolución: se basa en las propiedades de solubilidad del analito; a veces la disolución también se basa en reacciones químicas (disolución química);
- eliminar compuestos que interfieren - separación / purificación de analito de la matriz de muestra; se realiza con el fin de distinguir el (los) analito(s) de interés del resto de los compuestos, que coexisten en la muestra; estas "impurezas" pueden introducir información interferente, similar al analito(s) de interés, contribuyendo con los errores y la incertidumbre al resultado final;
- liberar analito de interés de la matriz de muestra: aumentar la respuesta del detector;
- Modificación de la estructura química del analito - derivatización química que consiste en la transformación química del analito en un nuevo compuesto químico, adecuado a los sistemas de medición y/o detección.

Teniendo en cuenta las modificaciones físicas o químicas que se producen durante el pretratamiento de la muestra, operaciones simples o más complejas, la Tabla 5 proporciona ejemplos de tales operaciones de preparación de muestras.

Tabla 5. Operaciones de preparación de muestra.

Operación física		Operación química	
Simple	Compleja		
<ul style="list-style-type: none"> • pesaje • secado • concentración • dilución 	<ul style="list-style-type: none"> • disolución • destilación • filtración • ad / absorción • extracción 	<ul style="list-style-type: none"> • disolución química • precipitación • intercambio iónico • quelación • derivatización química 	

Método de separación utilizado en el pretratamiento de la muestra

La mayoría de las operaciones utilizadas en el pretratamiento de muestras se basan en procesos de separación y existen varios modos para clasificarlas y agruparlas. La clasificación que proponemos se basa en diferentes fases de equilibrio:

- *equilibrio gas-líquido*: absorción, extracción, destilación;
- *equilibrio gas-sólido*: adsorción, extracción;
- *equilibrio líquido-líquido*: técnicas de extracción líquido-líquido;

- *equilibrio líquido-sólido*: filtración, centrifugación, adsorción, extracción en fase sólida (microextracción en fase sólida, extracción con disolvente, extracción Soxhlet, extracción por sonicación, extracción asistida por microondas);

Todos estos procesos están contribuyendo a la separación de algunos analitos específicos del resto de la matriz. Las operaciones de separación se desarrollan actualmente en términos de método (principio) y técnica (equipo) porque los analistas se dieron cuenta de la importancia del muestreo (incluida la fase de pretratamiento) para las mediciones y el procesamiento de datos. Solo una muestra adecuada pretratada podría garantizar una incertidumbre limitada sobre el resultado final.

De todos los compuestos contaminantes posibles dados en la Tabla 1, presentaremos además dos clases principales de contaminantes, considerados de interés para el monitoreo ambiental, con ejemplos de procedimientos típicos de pretratamiento:

1. catión de metales pesados, de la clase de contaminantes inorgánicos;
2. compuestos orgánicos, agrupados según sus propiedades específicas (COVs, COPs), composición específica (PAHs, PCBs) o uso específico (pesticidas, detergentes).

2.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DE METALES PESADOS

El muestreo para el análisis de metales pesados se basa en un principio muy simple: llevar los cationes de una forma soluble, estable y medible:

- a. bien como cationes monoatómicos (Cu^{2+} , Fe^{2+} , etc.);
- b. o como compuestos metálicos (inorgánicos u orgánicos), donde los átomos metálicos están vinculados a otro grupo de átomos, formando diferentes especies medibles: iones o moléculas neutras.

Técnicas de pretratamiento utilizadas para muestras líquidas

Para solubilizar los metales pesados, se usan intercambio iónico, precipitación o quelación, transformando el compuesto de interés en una forma extraíble, seguido de la extracción de este. Tan pronto como se obtienen las formas solubles y extraíbles de los metales pesados, sus soluciones están listas para el análisis químico.

Entre las técnicas de extracción utilizadas para la preparación de metales pesados para el análisis de muestras líquidas, se mencionan las siguientes:

- **extracción líquido-líquido (ELL)** - con solventes de diferentes polaridades;
- **extracción en fase sólida (EFS)** - que consiste en la retención / adsorción de especies metálicas en un sorbente adecuado, seguido de la desorción con un disolvente orgánico adecuado o uno inorgánico, como también lo es el agua.

Técnicas de pretratamiento utilizadas para muestras sólidas

El pretratamiento de muestras para el análisis de metales pesados a partir de muestras sólidas se lleva a cabo simplemente por disolución en agua (agua fría o caliente), **mineralización** o por digestión. La mineralización consiste en transformar especies inorgánicas y orgánicas en compuestos inorgánicos (minerales) simples.

Las siguientes técnicas de **digestión** están disponibles para la preparación de muestras con el objetivo de análisis de metales pesados:

- digestión ácida - con ácidos fuertes o mezclas de ácidos fuertes con un potente oxidante (HCl, HF, HNO₃, agua real, H₂SO₄ con H₂O₂);
- digestión alcalina - con NaOH o KOH, especialmente cuando los metales pesados de interés tienen un carácter anfótero (Cr, Mn);
- desagregación por fusión con fondants (NaOH o K₂S₂O₈) seguido de la disolución de los compuestos obtenidos;
- calcinación a alta temperatura - seguido de la disolución de los compuestos que dan como resultado la ceniza de calcinación, en las condiciones ácidas o alcalinas mencionadas anteriormente;
- digestión a alta presión - en bombas de digestión;
- digestión de microondas - combina el efecto de presión con la temperatura uno.

2.2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

El pretratamiento de las muestras para el análisis de compuestos orgánicos se basa en un principio similar al utilizado para el análisis de metales pesados: extraer el compuesto orgánico de la matriz de muestra en una forma soluble y estable. Esta etapa de preparación depende del estado de agregación de la matriz de muestra: líquido o sólido.

Debido a las estructuras más complejas de los compuestos orgánicos (en comparación con los inorgánicos), las técnicas de extracción utilizadas en la etapa de pretratamiento se basan en diferentes propiedades físicas de los analitos: transformaciones de fase; propiedades de absorción; solubilidad en disolventes polares o no polares.

Extracción de contaminantes orgánicos a partir de muestras líquidas

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se separan por extracción estática del espacio de cabeza (extracción en vapores saturados) o por extracción con purga y trampa (vaporización seguida de condensación). Los compuestos orgánicos semivolátiles (COSVs) y los compuestos orgánicos no volátiles (CONVs) se separan en dos etapas: la primera etapa tiene como objetivo obtener un líquido homogéneo y es seguida por la etapa de extracción.

Para la separación de COSVs y CONVs se utilizan contaminantes de muestras líquidas:

1. extracción líquido-líquido (LLE)
2. extracción en fase sólida (SPE) y microextracción en fase sólida (SPME)

Extracción de contaminantes orgánicos de muestras sólidas

Para la extracción de compuestos orgánicos semivolátiles y no volátiles de muestras sólidas, las siguientes técnicas son más a menudo aplicables:

- Extracción Soxhlet (automatizada),
- extracción acelerada de disolventes (ASE),
- extracción con solvente ultrasónico (USE),
- extracción con solvente a presión (PSE),
- extracción asistida por microondas (MAE).

Como aplicación específica, hemos ejemplificado técnicas para la extracción de pesticidas a partir de muestras líquidas o sólidas. En la Tabla 6 se presentan las técnicas de extracción, con aplicaciones correspondientes que dependen del estado de agregación de los compuestos, respectivamente, de la muestra. De interés también podría ser algún costo o información técnica (como el tiempo de extracción).

Tabla 6. Ejemplos de extracción de pesticidas de muestras ambientales líquidas y sólidas.

Técnica de extracción	Aplicaciones	Costos	Tiempo de extracción
LLE	COVs, COSVs, CONVs en muestras líquidas	bajo	1 h
SPE		medio	30 min
SPME		bajo	30 min

Soxhlet	COSVs, CONVs en muestras sólidas	bajo	12–48 h
USE		medio	15–30 min
MAE		medio	15 min
ASE (PSE)		alto	20–30 min

Con base en la complejidad de la muestra, el analista elegirá las operaciones de pretratamiento más adecuadas, a menos que estén sujetas a estandarización, considerando diferentes criterios de selección basados en las características de rendimiento: selectividad; especificidad; precisión y exactitud; reproducibilidad; recuperación.

En el Tema 6.4 se presentará información particular para el muestreo de aire, agua o suelo y el pretratamiento de la muestra.

3. ANÁLISIS AMBIENTAL

La mayoría de los análisis ambientales están regulados por estándares, que están sujetos a revisión de vez en cuando, dependiendo de los métodos analíticos y el desarrollo del equipo en ese momento. Además, a veces la muestra puede ser más compleja que el estándar disponible. Por lo tanto, el objetivo de los siguientes párrafos es presentar los principios básicos de los métodos analíticos y no los estándares medioambientales europeos u otros internacionales. Consideramos que la comprensión de los principios de los métodos analíticos y las técnicas contribuirán al uso adecuado de los mismos, a la correlación de toda la información disponible.

La química analítica es la ciencia que estudia y utiliza métodos e instrumentos desarrollados para separar, identificar y cuantificar la composición de la materia / muestra.

El análisis químico representa una suma de las operaciones en el sitio o en el laboratorio realizado para proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de una muestra compleja. El análisis químico de una muestra consiste en caracterizarlo desde el punto de vista de su composición química y, en principio, se basa en una propiedad mensurable del soluto (analito), a veces de la solución (muestra).

3.1. PRINCIPIOS DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Los **principios de los métodos analíticos** se basan en una propiedad medible (P) del analito (A): masa, volumen, propiedad térmica, eléctrica u óptica.

El desarrollo de los **métodos analíticos**, en términos de mecanismos o equipos, permitió el desarrollo de nuevas **técnicas analíticas** del mismo método, lo que significa que la técnica analítica está definida por la misma propiedad mensurable. Las técnicas analíticas pertenecen al mismo método, teniendo el mismo principio, pero desarrollado en base a diferentes mecanismos de medición.

La determinación de la composición química de una muestra impone dos tipos de información a adquirir: *información cualitativa* (análisis cualitativo o identificación); *información cuantitativa* (análisis cuantitativo o cuantificación). El análisis cuantitativo significa encontrar la *propiedad medible* (P) que se puede relacionar como una función de la *concentración de analito* (C_A), basada en leyes físico-químicas: $P=f(C_A)$. No se puede determinar información cuantitativa confiable sin una caracterización cualitativa correcta y completa de la muestra.

3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS AMBIENTALES

Los métodos analíticos se pueden agrupar en dos categorías:

- **métodos analíticos clásicos** - también llamados métodos químicos húmedos;
- **métodos analíticos modernos o instrumentales**; los analitos son sujetos de transformación física durante las mediciones, siendo así métodos no destructivos; estos métodos usan curvas de calibración para determinaciones cuantitativas obtenidas en soluciones estándar $P=f(C_A)$.

Los métodos químicos (clásicos) se desarrollaron primero, dependiendo del desarrollo de la tecnología en el tiempo, y se basan en reacciones químicas que ocurren entre el analito y los reactivos específicos, por lo tanto, son métodos destructivos. Los métodos analíticos instrumentales se desarrollaron más recientemente, basados en la transformación física del analito, por lo tanto no son destructivos.

Algunas veces se requiere una combinación de transformación física y química y los métodos se llaman físicos y químicos. Habitualmente, se produce un pretratamiento químico del analito (por ejemplo, una derivatización), seguido de una transformación de la propiedad física.

En la Tabla 7 se presentan los principales métodos analíticos y técnicas relacionadas, con información sobre la propiedad medida, de los cuales se presentarán los métodos más comúnmente utilizados: gravimétrico, titrimétrico, espectrométrico y cromatográfico.

Tabla 7. Métodos y técnicas utilizados para el análisis ambiental.

Métodos	Técnicas	Propiedad medida
Gravimetría ^{(1), (2)}	<ul style="list-style-type: none"> • electrogravimetría • termogravimetría 	masa de analito puro o de una mezcla
Titrimetría ^{(1), (2)}	<ul style="list-style-type: none"> • ácido-base • redox • precipitación • complejación 	volumen de la solución de un reactivo estándar que reacciona con el analito
Métodos electroquímicos ^{(3), (4)}	<ul style="list-style-type: none"> • voltamperometría • potenciometría • conductometría 	propiedades eléctricas de las soluciones de analito: potencial, fuerza electromotriz, conductibilidad
Espectrometría ^{(3), (4)}	<ul style="list-style-type: none"> • espectrometría atómica / molecular • espectrometría de absorción / emisión 	longitud de onda e intensidad de la radiación electromagnética emitida o absorbida por el analito
Cromatografía ^{(3), (4)}	<ul style="list-style-type: none"> • cromatografía de gases • cromatografía líquida 	repartición del analito entre dos fases no miscibles (fase móvil y estacionaria)

(1) - análisis cuantitativo; (2) - concentración de contaminantes a nivel mayor, menor, a veces rastros; (3) - análisis cualitativo y cuantitativo; (4) - concentración de contaminantes a nivel mayor, menor o de rastros.

3.2.1. MÉTODOS QUÍMICOS MOJADOS Y APLICACIONES EN ANÁLISIS AMBIENTAL

La gravimetría es un método químico clásico, cuyo **principio** se basa en medir la masa de un analito o, en la mayoría de los casos, la masa de un producto, obtenida durante una reacción química.

El método se aplica para muestras ambientales, para la determinación de la humedad o contenido de sólidos, aceites y grasas.

La titrimetría es también un método químico clásico, cuyo *principio* se basa en la reacción entre el analito y un reactivo específico (ácido/base, redox, precipitación o reactivo complejante), que mide el volumen de soluciones estándar de un compuesto involucrado en la reacción de titulación.

Las técnicas de Titrimetría se utilizan para el análisis ambiental, como:

- valoración ácido-base para determinación de acidez y alcalinidad;
- titulación redox para la determinación de cloro residual y sulfuro;
- titulación de precipitación para la determinación de cloruro;
- valoración de complejación para la determinación de cianuro.

3.2.2. TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS Y APLICACIONES EN ANÁLISIS AMBIENTAL

La Tabla 7 muestra algunas técnicas espectrométricas con información sobre el principio del método y ejemplos de aplicaciones en análisis ambientales. Las técnicas espectrométricas pueden ser de adsorción o emisión, para determinaciones atómicas o moleculares. Esta amplia gama de principios permite el uso de técnicas espectrométricas para determinar una gran cantidad de contaminantes en muestras ambientales. Por ejemplo, la espectrometría de absorción atómica se usa para determinar metales pesados en el análisis de trazas, mientras que la espectrometría de adsorción molecular permite la determinación de compuestos orgánicos inorgánicos y no saturados (Tabla 8).

3.2.3. TÉCNICAS DE CROMATOGRAFÍA Y APLICACIONES EN ANÁLISIS AMBIENTAL

Otro grupo de métodos analíticos utilizados en el análisis ambiental es la cromatografía, capaz de proporcionar información compleja: *separación, cualitativa, cuantitativa y estructural*. El principio de la cromatografía es la distribución diferenciada de analitos entre dos fases inmiscibles entre ellos, una fase móvil (un gas o un líquido) y una estacionaria (un líquido o un sólido).

Tabla 8. Técnicas espectrométricas y sus aplicaciones en análisis ambientales.

Técnica	Acrónimo	Principio	Aplicación
Espectrometría de emisión atómica	AES ICP-AES	emisión atómica en arco, en llama; emisión atómica en plasma	metales y no metales (trazas)
Espectrometría atómica de fluorescencia		emisión atómica de fluorescencia	Hg, hidruros no metálicos (trazas)
Fluorimetría		emisión molecular	PAHs
Espectrometría de absorción atómica	AAS	absorción atómica	metales y no metales (trazas)
Espectrometría UV-VIS	UV-VIS	absorción molecular	especies inorgánicas y compuestos orgánicos insaturados
Espectrometría IR	IR	absorción molecular	gases, soluciones o sólidos de compuestos inorgánicos u orgánicos
Espectrometría de masas	MS	ionización molecular y fragmentación	identificación y análisis estructural de compuestos orgánicos

La cromatografía de gases, la cromatografía líquida y la cromatografía iónica han encontrado aplicaciones para la separación, determinación cualitativa y cuantitativa de contaminantes de muestras ambientales (Tabla 9). Por ejemplo, la cromatografía de gases se usa para análisis de contaminantes gaseosos, compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles.

Tabla 9. Técnicas cromatográficas y sus aplicaciones en análisis ambientales.

Técnica cromatográfica	Aplicaciones
Cromatografía de gases (GC)	gases, COVs, COSVs
Cromatografía líquida (LC)	COSVs, CONVs (pesticidas, PAHs, PCBs)
Cromatografía de iones (IC)	especies iónicas y moléculas polares

Las técnicas cromatográficas son técnicas adecuadas con acoplamiento con espectrometría de masas (MS), que desempeña un papel importante en la identificación (información estructural) de los compuestos orgánicos:

- GC-MS; GC-MS-MS;
- LC-MS; LC-MS-MS.

3.2.4. ETAPAS EN LAS MEDIDAS AMBIENTALES QUE REQUIEREN METODOLOGÍA

Para el análisis ambiental, por lo general, están disponibles el muestreo estandarizado, la preparación de muestras y los métodos analíticos, pero a veces la muestra puede ser más compleja o inadecuada para un estándar en particular. Por lo tanto, todas estas operaciones están sujetas al desarrollo de métodos (Figura 3.).

Los métodos analíticos registraron un largo tiempo para el desarrollo de métodos, llevado a cabo por analistas químicos, en la investigación especializada de laboratorios profesionales. Más adelante, considerando la importancia del muestreo y la importancia de la preparación de muestras en la incertidumbre total del resultado final, también se desarrollaron nuevos métodos y técnicas relacionados con estas etapas analíticas.

Cuando no hay un estándar disponible, o cuando incluso si está disponible, el estándar no es aplicable en un determinado laboratorio, el analista está en posición de elegir los métodos y técnicas más adecuados, tanto para la preparación de la muestra como para el análisis. La elección de estas técnicas debe tener en cuenta diferentes criterios de evaluación: según la muestra; dependiendo del rendimiento de los métodos y la validación; dependiendo del laboratorio analítico.

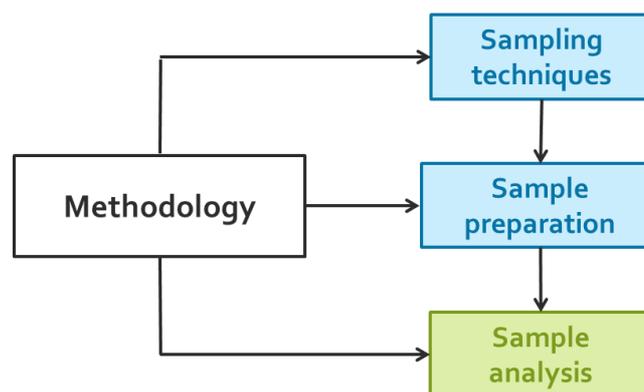


Figura 3. Etapas en el proceso analítico que requieren el desarrollo del método.

3.3. REQUISITOS DE CALIDAD PARA LAS MEDIDAS AMBIENTALES

Teniendo en cuenta las etapas de ejecución del flujo de monitoreo, la Figura 4, presenta todo el proceso analítico que está sujeto al aseguramiento de la calidad y al control de calidad (QA/QC).

La sociedad moderna se basa en mediciones. El 40% de las directivas de la UE se refieren a mediciones, en tecnología, comercio, regulaciones, confirmando la declaración. La sociedad moderna requiere calidad en los resultados de las mediciones químicas, de tal manera que sean accesibles en todas partes. Hay dos formas de garantizar la calidad de las mediciones químicas: (1) aplicar los sistemas de gestión de la calidad y la acreditación (ISO/IEC 17025, 1999); (2) aplicar los principios de la ciencia de la medición (metrología) a las mediciones químicas (metrología en química - MiC). Por lo tanto, MiC se desarrolló a partir de la necesidad de comparar y tener un sistema uniforme para informar los resultados.

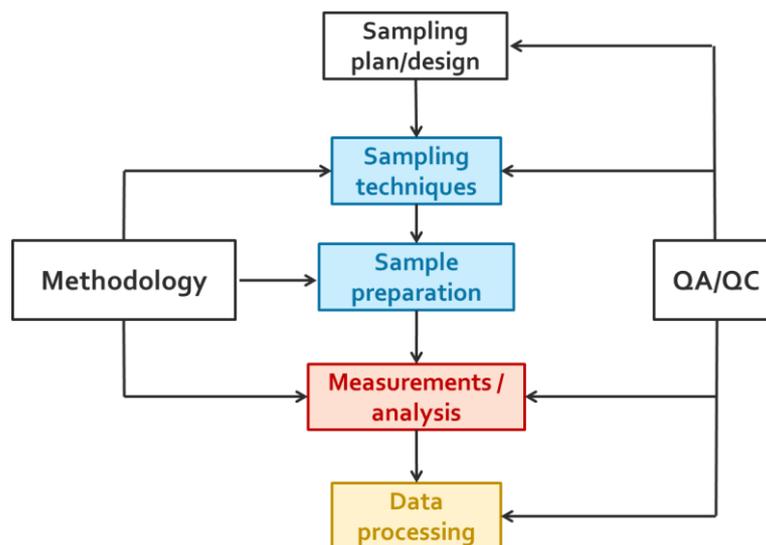


Figura 4. Proceso analítico que requiere garantía y control de calidad.

Para garantizar la calidad en los resultados de las mediciones químicas, en 1999 se lanzó la norma de acreditación ISO/IEC 17025 (la última versión es de 2017), diseñada como guía para los requisitos generales de competencia para llevar a cabo pruebas y / o calibraciones, incluido el muestreo, con métodos estándar, métodos no estándar o incluso métodos desarrollados en laboratorio. ISO/IEC 17025 se basa en los siguientes objetivos:

- proporcionar una base para ser utilizada por los organismos de acreditación al evaluar la competencia de los laboratorios;
- establecer requisitos generales para demostrar el cumplimiento del laboratorio para realizar pruebas o calibraciones específicas;

- ayudar en el desarrollo e implementación de un sistema de calidad de laboratorio.

La acreditación le permite al laboratorio demostrar que los resultados son defendibles a un estándar reconocido y no cambian cuando el personal del laboratorio o las circunstancias están cambiando. ISO / IEC 17025 es aplicable a cualquier organización que realice pruebas y / o calibraciones. Es utilizado por: (i) laboratorios acreditados o en proceso de acreditación; (ii) organismos de acreditación; (iii) autoridades reguladoras.

Para obtener la acreditación, el laboratorio debe proporcionar información relacionada con el origen del método (estándar o no estándar), la comparación con los métodos estándar que reemplazan (si corresponde) y el procedimiento de validación de datos.

3.4. METROLOGÍA EN QUÍMICA

La metrología en química está asumiendo que el análisis químico se basa en el muestreo y las mediciones, ambas etapas contribuyen a la incertidumbre de la medición. Los principios metroológicos son importantes para todos los analistas que se ocupan de las mediciones químicas, los temas más relevantes de interés para MiC, de los cuales la *validación del método* y la *estimación de la incertidumbre* se presentarán en esta unidad:

- a. *establecer la trazabilidad* de los resultados de las mediciones,
- b. utilizando métodos de *análisis validados*,
- c. estimar la *incertidumbre de los resultados de medición*,
- d. utilizando *materiales de referencia certificados* (CRM) y
- e. participación en *esquemas de prueba de competencia* (PT) y *comparación entre laboratorios* (ILC).

EURACHEM es una red de organizaciones en Europa que tiene el objetivo de establecer un sistema para la trazabilidad internacional de mediciones químicas y la promoción de buenas prácticas de calidad. EURACHEM ha publicado una serie de guías sobre cuestiones de calidad y acreditación en la medición analítica, para todos los temas de interés antes mencionados (a - e). Todas las guías están disponibles en el sitio web de EURACHEM.

3.4.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Según la Guía EURACHEM (2014), la validación del método es el proceso de definición de un requisito analítico y la confirmación de que el método en cuestión

tiene capacidades de desempeño consistentes con lo que la aplicación requiere. También se considera que la validación da la confirmación mediante el examen y la provisión de evidencia objetiva de que los requisitos particulares de un uso previsto especificado se cumplen o se **ajustan a su propósito**. Un método debe validarse siempre que se produzca un cambio en el proceso analítico, y el laboratorio debe demostrar que sus parámetros de rendimiento son adecuados para su uso en un problema analítico particular, lo que significa:

- se desarrolló un nuevo método;
- el método existente fue revisado;
- el método está cambiando con el tiempo;
- el método se usa en un laboratorio diferente, o con diferentes analistas o diferentes instrumentos;
- el método es equivalente a otro, por ejemplo, uno estándar.

Para validar un método es obligatorio demostrar los siguientes criterios de rendimiento del método: especificidad/selectividad, precisión, veracidad, linealidad y rango de linealidad, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ) y fiabilidad/robustez. Como se presenta en la Tabla 10, no se requieren todos los parámetros de rendimiento del método para ningún procedimiento de validación. Dependen del propósito analítico: pruebas de identificación; pruebas de impurezas; pruebas de ensayo.

Tabla 10. Criterios de rendimiento del método, dependientes del propósito analítico.

Parámetro de rendimiento del método	Prueba de identificación	Prueba de impureza		Prueba de ensayo
		Prueba de límite de impurezas	Prueba de impureza cuantitativa	
selectividad y especificidad	+	+	+	+
veracidad	-	-*	+	+
precisión	-*	-	+	+
linealidad y rango lineal	-*	-	+	+
límite de detección (LOD)	-*	+	-	-
límite de cuantificación (LOQ)	-*	-	+	-
robustez	+	+	+	+

* puede ser realizado

La selectividad y la especificidad son medidas que evalúan la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias. Un método es selectivo si produce respuestas para un grupo de entidades químicas o analitos que pueden

distinguirse entre sí, mientras que el método es específico si produce una respuesta para un único analito solamente.

La **exactitud** proporciona el grado de disseminación de datos y se estudia como dos componentes: *precisión y veracidad*.

La **veracidad** de un método es una medida de qué tan cerca está la media de un conjunto de resultados (producidos por el método) al valor verdadero. Debido al hecho de que el valor verdadero siempre se desconoce, se reemplaza por un valor de referencia y se estima por el valor medio. La evaluación práctica de la verosimilitud se basa en la comparación de los resultados medios de un método con valores de referencia, la prueba de recuperación (R) se basa principalmente en agregar una muestra en blanco con una cantidad conocida del compuesto de interés puro y estable (valor de referencia), y calculado con la ecuación 1.

La **precisión** del método es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí. La precisión puede evaluarse como: precisión de repetibilidad intralaboratorio; precisión de reproducibilidad intralaboratorio (o precisión intermedia); precisión de reproducibilidad entre laboratorios. Por lo general, la precisión se expresa mediante medidas como la desviación estándar (s o SD), la dispersión (s^2) o la desviación estándar relativa (RSD%), de acuerdo con las ecuaciones 2-3:

$$R = \frac{C_F - C_I}{C_A} 100 \quad 1.$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}} \quad 2.$$

$$RSD = \frac{s}{x} \cdot 100 \quad 3.$$

Dónde: C_F es la concentración final de la muestra enriquecida; C_I es la concentración inicial antes del pico; C_A es la concentración de la solución adicionada de adición; X_i son valores medidos discretos, es el valor promedio de n medidas repetidas.

El **rango de linealidad y linealidad** proporciona información sobre la capacidad del método para producir una respuesta de señal (propiedad medible) en una relación lineal con las concentraciones (o cantidad) de analito. En el extremo inferior del rango de concentración, los factores limitantes son los valores de los límites de detección y/o cuantificación.

El límite de detección (LOD) representa el contenido más bajo del analito que se puede medir con una certeza estadística razonable. Da una información "cualitativa".

El límite de cuantificación (LOQ), o límite de cuantificación, representa el contenido más bajo de un analito que puede determinarse con una precisión aceptable en las condiciones establecidas de la prueba. Proporciona información "cuantitativa".

La fiabilidad y la robustez son medidas de la capacidad del método para producir resultados no afectados mediante entrevistas de variaciones, ya sea en el parámetro del método (fiabilidad) o en las condiciones de operación (robustez).

3.4.2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

Según la Guía EURACHEM (2012), la incertidumbre (U) es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando (resultado). La incertidumbre puede expresarse como desviación estándar relativa (DER) e intervalo de confianza.

Se requiere estimación de incertidumbre siempre que:

- se introduce un nuevo procedimiento/método en el laboratorio;
- se modifica un parámetro importante del proceso (equipo, tipo de muestra);
- un nuevo método está validado;
- **no se requiere** para el análisis diario.

La Tabla 11, presenta las fuentes de incertidumbre, que surgen tanto del muestreo como de las mediciones analíticas.

Tabla 11. Fuentes de incertidumbre y estimación

Contribuciones de incertidumbre	Símbolo	Fuentes de incertidumbre
Contribución del muestreo	U_s	muestreo, transporte, almacenamiento
Contribución de mediciones	U_m	equipo, reactivos, pureza, condiciones de medición
Incertidumbre total	U	$U = U_s + U_m$

Hay dos pasos a seguir para estimar la incertidumbre:

1. identificar las fuentes de incertidumbre y construir el diagrama de Ishikawa;

2. Cálculo de incertidumbre, considerando las restricciones, que tienen la contribución más relevante a la incertidumbre total.

El diagrama de Ishikawa puede construirse separadamente teniendo en cuenta las fuentes de incertidumbre del muestreo, las mediciones en soluciones estándar (Figura 5) o en muestras reales (Figura 6). Se demostró que la contribución de muestreo a la incertidumbre total es bastante considerable, llegando a veces hasta el 80% del valor de U.

$$R = C \pm U \quad 4.$$

Para el laboratorio, la estimación de la incertidumbre proporciona el grado de confianza asociado al procedimiento analítico.

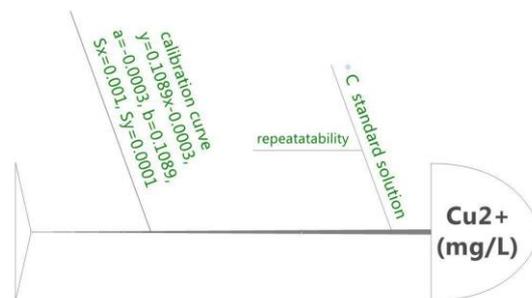


Figura 5. Diagrama de Ishikawa para las fuentes de incertidumbre en soluciones estándar.

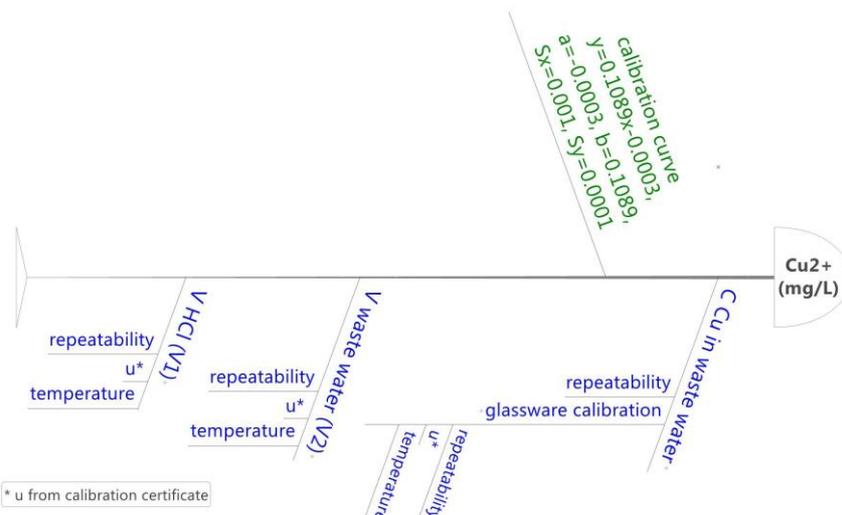


Figura 6. Diagrama de Ishikawa para las fuentes de incertidumbre en muestras de aguas residuales.

REFERENCIAS

1. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Pesticides Analysis in Environmental, Food and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Macaev, F.Z., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 37-54.
2. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Heavy Metals Analysis in Biological Materials, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 129-143.
3. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
4. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
5. Draghici, C., Chirila, E., Complex Characterization of Polluted Samples, in L. Simeonov, M. Hassanien (Eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution – Contemporary Methodology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009, 165-180.
6. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
7. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
8. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Soil Wastes, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
9. Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, Trends in Analytical Chemistry, 23(8), 2004, 535- 552.
10. ISO/IEC 17025:1999; ISO/IEC 17025:2005; ISO/IEC 17025:2017.
11. Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3.
12. EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry - 3rd edition (2016).

13. EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014).
14. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition (2012).
15. EURACHEM Guide, Measurement uncertainty arising from sampling (2007).
16. EURACHEM Guide, Traceability in Chemical Measurement (2003).
17. EURACHEM Guide, The Selection and use of Reference Materials (2002).
18. EURACHEM Guide, Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories (2011).
19. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
20. <https://www.eea.europa.eu/>
21. <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/environmental-monitoring>



**VNiVERSiDAD
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665