

DESARROLLO DE UN ANALIZADOR AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ION PLOMO EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

MEMORIA PRESENTADA POR
OMARILIS FONSECA ORTIZ
PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



**Universitat
Autònoma
de Barcelona**

Bellaterra, mayo de 2003

La presente tesis titulada "Desarrollo de un analizador automático para la determinación del ion plomo en muestras medioambientales", ha sido realizada en los laboratorios del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, por Omarilis Fonseca Ortiz bajo la dirección del Dr. Julián Alonso Chamarro.

Bellaterra, 30 mayo de 2003

Julián Alonso Chamarro
Profesor Titular

Grup de Sensors i Biosensors
Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona
Edifici Cn. 08193 Bellaterra
Telf: +34 93 581 18 36
Fax: +34 93 581 23 79

El trabajo descrito en la presente memoria se ha llevado a cabo gracias a la colaboración de las siguientes instituciones:

Agencia Española de cooperación Iberoamericana (AECI)

Por la concesión de una beca predoctoral para la realización de la tesis doctoral (1997-2000).

Fundación centro de estudios y investigaciones del Agua (CEIA) y ADASA SISTEMAS S. A. (Grupo AGBAR)

Proyecto: Desarrollo de analizadores automatizados de parámetros de interés medioambiental (1998-2002).

Ministerio de Ciencia y Tecnología, Madrid

Proyecto: Desarrollo de un monitor automático para la determinación de plomo en redes de distribución de agua potable. FIT-140100-2001-122 (2001).

Grupo Metalúrgico Químico de Met-Mex Peñoles S.A (Mexico)

Proyecto: Desarrollo de sensores para la medición de metales pesados y su aplicación en la monitorización de éstos en suelos. (2001-2005).

Siempre me ha resultado muy difícil escribir los agradecimientos y seguramente me dejaría a alguien sin mencionar y me sentiría mal por ello, por eso quiero, en estas breves líneas, agradecer a todos los que me han ayudado a llegar al final, especialmente a mis padres por su apoyo y comprensión y en particular a Isma por todo

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

a_x	actividad del ion x	B_1	pendiente en un ajuste lineal (ecuación 4.4)
a_i	actividad del ion principal i	B_2	pendiente del sensor en todo el intervalo de calibración según la ecuación de Nikolskii-Eisenman (ecuación 4.5)
a	término de la ecuación de Debye-Hückel definido como el radio iónico del ion	B_3	pendiente del sensor en todo el intervalo de calibración según la ecuación 4.6
A	constante de la ecuación de Debye-Hückel (4.3), dependiente de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente (en medio agua a 25 °C es -0.507)	B^*	constante de la ecuación de Debye-Hückel (ecuación 4.3), dependiente de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente (en medio agua a 25 °C es 0.3282)
a_j	actividad del ion interferente	C	Límite de detección utilizando el ajuste no lineal de los datos
AAS	Espectrometría de Absorción Atómica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)	C_1	parámetro que se utiliza para ampliar el rango de aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel (ec. 4.3)

DOS	Diocilsebacato (plastificante)	$K_{i,j}^{pot}$	Coficiente de selectividad potenciométrico de la especie i sobre la especie j
DGSA	Dirección General de Salud Ambiental	KtpCIPB	tetrakis-p-clorofenil borato de potasio
déc.	década	LB	línea Base
		LD	límite de detección
E	Potencial del electrodo	LIRL	límite inferior de respuesta lineal
E_0	potencial estándar del electrodo (ordenada en el origen según la ecuación de nernst)	MS	Espectroscopía de Masas (Mass Specrometry)
EPA	Agencia medioambiental americana (<i>Environmental Protection Agency</i>)	M1	1-furoil-3-feniltiourea (ionóforo)
F	Constante de Faraday (9.6496·104 C.mol ⁻¹)	M2	1-furoil-p-tetradecilfeniltiourea (ionóforo)
FIA	Análisis por inyección en flujo (<i>Flow Injection Analysis</i>)	M3	metil bis-diisobutilditiocarbamato (ionóforo)
FIP	Sistema de análisis por inyección en flujo con detección potenciométrica (<i>Flow Injection Potentiometric</i>)	M4	N,N,N',N'-tetradodecildioxaoctanoditioamida (ionóforo)
F-AAS	Espectrometría de absorción atómica con llama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)	μ l	microlitro
GSB	Grupo de Sensores y Biosensores	o-NPOE	orto-nitrofeniloctiléter (plastificante)
H	Altura del pico FIA	P1	patrón 1 del analizador
I	Fuerza iónica	P2	patrón 2 del analizador
ICP	Plasma acoplado inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)	P3	patrón 3 del analizador
ISE	Electrodo Selectivo de Iones (<i>Ion Selective Electrode</i>)	PTFE	politetrafluoroetileno (teflón)
ISFETs	Sensores potenciométricos basados en transductores de efecto de campo (<i>Ion Selective Field Effect Transistor</i>)	PVC	cloruro de polivinilo (<i>polyvinylchloride</i>)

ppm	partes por millón (mg/l)	THF	Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O) (disolvente utilizado para preparar las membranas selectivas)
ppb	partes por billón (µg/l)	t	t-Student
ppt	partes por trillón (ng/l)		
R	constante de los gases (8.3145 J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	t _{cal}	estadístico t calculado
r, r ²	coeficientes de correlación del ajuste por mínimos cuadrados y su cuadrado	t _{tab}	estadístico t tabulado
rpm	revoluciones por minutos	t _{95%}	tiempo de respuesta al alcanzar el 95 % del incremento total
RSD	desviación estándar relativa	Tris	Tris(hidroximetil)amino metano (<i>tris(hidroxymethyl)-amino-methane</i>)
RT/FZ _i	factor de nernst	UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
SAICA	Sistema Automático de Información de la Calidad de las Aguas	V _{iny}	Volumen de inyección
SPE	Extracción en fase Sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)	V _r	Volumen de ruptura
s	segundos	XACQA	Xarxa Automàtica de Control de la Qualitat de las Aigües
T	Temperatura absoluta expresada en grados Kelvin	z+z-	cargas del catión y del anión del electrolito

ÍNDICE GENERAL

INDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	I
-------------------------------	---

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	4
Contaminación del agua	4
Contaminación del aire	6
Contaminación de los suelos	6
1.1.1 Efectos tóxicos de los metales pesados	7
1.1.1.1 <i>Fuentes de contaminación de plomo y los riesgos para la salud</i>	10
Toxicidad del plomo	13
1.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS MEDIAMBIENTALES	16
1.3 SENSORES QUÍMICOS	18
1.3.1 Funcionamiento de un sensor químico	19
Tendencias actuales en el campo de los sensores	20
1.3.2 Sensores Potenciométricos	21
1.3.2.1 <i>Electrodos Selectivos de iones (ESIs)</i>	22
Evolución histórica de los ESIs	24
1.3.2.2 <i>Medidas Potenciométricas</i>	25
1.3.2.3 <i>Electrodos de portador móvil neutro</i>	27

1.3.3 Electroodos selectivos de ion plomo. Revisión bibliográfica	29
1.4 MONITORIZACIÓN AMBIENTAL Y SISTEMAS AUTOMÁTICOS DE ANÁLISIS.....	42
1.4.1 Análisis por Inyección en Flujo (FIA).....	45
1.4.1.1 <i>Fundamento de la técnica FIA</i>	45
1.4.1.2 <i>Aplicación de la técnica FIA en el análisis del ion plomo</i>	49
1.4.2 Técnicas complementarias a los sistemas FIA para la determinación de plomo	49
1.4.2.1 <i>Fundamento de la extracción en fase sólida</i>	50
1.4.2.1.1 Resinas sintéticas de intercambio iónico	52
1.4.2.1.2 Modalidades de la Extracción en fase sólida	54
1.4.2.1.3 Extracción en fase sólida aplicada a la determinación de plomo en muestras medioambientales. Revisión bibliográfica.....	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

OBJETIVOS.....	71
----------------	----

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y DISOLUCIONES.....	75
Materiales sorbentes utilizados en la preconcentración.....	76
3.1.1 Preparación de las disoluciones.....	76
3.1.2 Muestras Reales	77
3.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN CONVENCIONAL	77
3.3 CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN TUBULAR.....	78
3.3.1 Preparación de la membrana sensora	80
3.4 COLUMNA DE PRECONCENTRACIÓN	82
3.4.1 Preparación y acondicionamiento de las columnas	83
3.5 SISTEMA DE MEDIDA UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN CONVENCIONAL	83
3.6 INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA EN EL SISTEMA DE GESTIÓN DE FLUIDOS	84
3.6.1 Sistema FIA directo.....	84
3.6.2 Sistema FIA con preconcentración on-line.....	86
3.6.3 Desarrollo de prototipos de sistemas FIA.....	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA DE CÁLCULO Y EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS DESARROLLADOS

4.1 EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES 93

 4.1.1 Calibración de las membranas en configuración convencional 95

 4.1.2 Tratamiento matemático de los datos obtenidos 95

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES INTEGRADOS EN SISTEMAS DE FLUJO..... 96

4.3 CARACTERÍSTICAS DE RESPUESTA DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES 98

 4.3.1 Sensibilidad o Pendiente de la curva de calibración 98

 4.3.2 Límite inferior de respuesta lineal (LIRL) 98

 4.3.3 Límite de detección (LD)..... 99

 4.3.4 Constante de selectividad potenciométrica..... 99

 4.3.5 Tiempo de respuesta 101

 4.3.6 Tiempo de vida 102

 4.3.7 Estudio del pH..... 102

 4.3.8 Parámetros evaluados en los sistemas de gestión de fluidos: Repetitividad y Reproducibilidad 103

4.4 ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA..... 103

 4.4.1 Obtención de las curvas de ruptura y capacidad 104

 4.4.2 Factor de Preconcentración..... 106

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 107

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 5: ESTUDIO DE IONÓFOROS SELECTIVOS DE ION PLOMO

5.1 ESTUDIOS PRELIMINARES 112

5.2 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RESPUESTA 114

5.3 ANÁLISIS DE INTERFERENCIAS..... 119

 5.3.1 Influencia del superíndice en el cálculo de la $K_{Pb^{2+},j}^{Pot}$ 123

5.4 EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE RESPUESTA..... 126

 5.4.1 Membrana M1/o-NPOE..... 127

 5.4.2 Membrana M1/DOS 128

 5.4.3 Membrana M2/o-NPOE..... 129

5.4.4 Membrana M2/DOS	129
5.4.5 Membrana M3/o-NPOE.....	130
5.4.6 Membrana M4/DOS	131
5.5 INFLUENCIA DEL PH	131
5.5.1 Membrana M1/o-NPOE.....	132
5.5.2 Membrana M1/DOS	132
5.5.3 Membrana M2/o-NPOE.....	133
5.5.4 Membrana M2/DOS	134
5.5.5 Membrana M3/o-NPOE.....	134
5.5.6 Membrana M4/DOS	135
5.6 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES	135
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

CAPÍTULO 6: INTEGRACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE CONFIGURACIÓN TUBULAR EN UN SISTEMA DE INYECCIÓN EN FLUJO (FIA)

6.1 OPTIMIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL SISTEMA FIA DIRECTO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ION PLOMO	140
6.1.1 Sistema FIA bicanal	141
Disolución Acondicionadora	142
Caudal y Volumen de Inyección.....	143
6.1.2 Características de respuesta en el sistema FIA.....	146
6.1.3 Evaluación de Interferencias	147
6.1.4 Tiempo de vida y reproducibilidad del sistema de medida.....	148
6.1.5 Estudio de la respuesta al ion cadmio con el iónforo M4	153
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

CAPÍTULO 7: SISTEMA FIA DE ION PLOMO CON PRECONCENTRACIÓN ON-LINE

7.1 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL SISTEMA FIA CON PRECONCENTRACIÓN ON-LINE	158
7.1.1 Evaluación de los Sorbentes y Curvas de Ruptura	158
7.1.2 Optimización de las variables en el sistema FIA con preconcentración.....	161
Composición y volumen de eluyente.....	161
7.1.3 Influencia del caudal y del volumen de preconcentración de muestra en la señal.....	164
7.1.4 Efecto memoria de las columnas de preconcentración.....	165
7.1.5 Regeneración de la resina de preconcentración	165
Variables optimizadas del sistema FIA.....	166
7.2 EVALUACIÓN DEL SISTEMA FIA CON PRECONCENTRACIÓN ON-LINE	166
7.2.1 Análisis de interferencias	168

7.2.1.1 Estudios realizados para eliminar la retención del cobre en la resina.....	171
7.3 SISTEMA FIA CON PRECONCENTRACIÓN ON-LINE UTILIZADO PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES (AQUAMET).....	173
7.3.1 Evaluación del tiempo de vida de los electrodos	174
7.3.2 Reproducibilidad del sistema de medida	176
7.4 EVALUACIÓN DEL ANALIZADOR AQUAMET EN CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO AUTÓNOMO	178
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182

CAPÍTULO 8: APLICACIÓN DEL SISTEMA DESARROLLADO EN EL ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES

8.1 APLICACIÓN DEL ANALIZADOR EN LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN AGUA POTABLE.....	183
8.1.1 Análisis de muestras procedentes de redes de distribución de agua potable.....	185
8.1.1.1 Análisis de muestras reales con el analizador AQUAMET sin modificar	185
8.1.1.2 Análisis de muestras reales después de modificado el analizador	188
8.1.2 Perspectivas Futuras	192
8.2 APLICACIÓN DEL ANALIZADOR EN LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS PROCEDENTES DE SUELOS CONTAMINADOS	194
8.2.1 Análisis de muestras de suelos. Primera Campaña 2000.....	195
8.2.2 Análisis de muestras de suelos. Segunda Campaña 2002.....	198
8.2.3 Discusión de los resultados de ambas campañas de muestreo	200
8.3 ENSAYO EN CAMPO DEL ANALIZADOR DE PLOMO EN LA DETERMINACION DE MUESTRAS DE AGUAS, SUELOS Y LODOS CONTAMINADOS.....	204
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	210

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES.....	213
-----------------------------	-----

INTRODUCCIÓN GENERAL

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Las actividades antropogénicas, y en particular el uso indiscriminado de los recursos naturales han sido los factores determinantes de la alteración del equilibrio ambiental. Además, los avances tecnológicos actuales han dotado a la sociedad de potentes herramientas capaces de modificar los sistemas ecológicos naturales. Como consecuencias inmediatas cabe reseñar el crecimiento imparable de las zonas desérticas, la pérdida de biodiversidad y el incremento de la contaminación.

Mantener la armonía entre los factores hombre, ambiente y desarrollo, es una responsabilidad que tiene que asumir toda sociedad conciente de la actual problemática de nuestro entorno. Para cumplir con estas políticas medioambientales se requiere la participación social, lo que implica necesariamente un cambio de conductas y hábitos tanto en lo individual como en lo colectivo.

Aunque es cierto que los asuntos medioambientales no conocen fronteras, no fue hasta mediados de los años setenta cuando se intentan solventar estos problemas desde una perspectiva global. Fue entonces cuando se desarrolla el concepto de gestión medioambiental y se toma conciencia de la dimensión social de la problemática ecológica.

Actualmente se manifiesta cada vez más la preocupación de la sociedad en su conjunto ante la magnitud del agotamiento de los recursos naturales y el deterioro ambiental; así mismo, se pone énfasis y se exige la consideración y puesta en marcha de políticas e instrumentos que refuercen las propuestas de conservación y el aprovechamiento sostenible de los acervos y flujos naturales.

No obstante, a pesar de los esfuerzos realizados en los últimos años, el proceso no se ha invertido y todavía se observa un aumento de la contaminación y sus efectos colaterales. Este hecho demuestra tanto la reducida eficacia de las políticas de protección medioambiental puestas en

marcha, como la insuficiente concienciación de la sociedad, imprescindible para exigir un crecimiento sostenible.

1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Actualmente, la contaminación es uno de los problemas ambientales más graves e importantes que afecta al planeta. Ésta surge cuando se produce un desequilibrio ambiental como resultado de la adición de cualquier sustancia extraña al medio natural, en cantidades que sobrepasen los niveles aceptados en la naturaleza. Como consecuencia de ello se producen efectos adversos en el hombre, animales, vegetales y materiales expuestos.

La preocupación por la degradación del medio natural ha ido en aumento y se han creado una serie de asociaciones y organismos dedicados a su estudio y protección. No obstante, no se ha logrado detener ni el proceso de agotamiento de los recursos naturales ni la contaminación medioambiental. Al contrario, a la contaminación natural (como erupciones volcánicas), se suman un número creciente de aportaciones antropogénicas derivadas de actividades cotidianas del hombre que pueden originar numerosos desastres accidentales o provocados como, por ejemplo, los vertidos incontrolados de materias contaminantes al mar.

A lo largo de los años el hombre ha contribuido a la contaminación del aire, los suelos y las aguas de manera intensiva. Muchas de las nuevas sustancias que el hombre ha ido introduciendo en la biosfera son persistentes y no desaparecen, aumentando su concentración a lo largo de las cadenas tróficas, donde él mismo es el eslabón final.

Contaminación del agua

El agua constituye el 70% de nuestro planeta y se encuentra dispersa en océanos, ríos, lagos, etc. o en forma sólida, en los casquetes polares. Del total de agua en el mundo, sólo un 0.35% es adecuada para uso humano. Las principales fuentes de agua utilizable se localizan en los ríos, lagunas y el subsuelo.

En este contexto de inaccesibilidad, el agua es uno de los recursos renovables en peligro como consecuencia de la actividad humana. Durante mucho tiempo el hombre ha ido arrojando sus residuos a los ríos y al mar. Al no percibir ninguna alteración manifiesta, ha considerado infinita la capacidad de auto depuración de estos medios acuáticos. Sin embargo, con la llegada de los procesos industriales a gran escala, tanto la cantidad como la peligrosidad de los contaminantes se ha multiplicado hasta límites intolerables.

En muchos casos, en las zonas altamente industrializadas, el agua pura que procede de la lluvia recibe, antes de llegar al suelo, su primera carga contaminante que la convierte en lluvia ácida. Una vez en el suelo, el agua discurre por la superficie o se filtra hacia las capas subterráneas. El agua

de escorrentía se carga de pesticidas y del exceso de fertilizantes procedente de los campos y en las ciudades arrastra productos como aceites, metales pesados, gasolina o detergentes [1].

No sólo se vierten hoy cantidades ingentes de productos contaminantes sino que, la capacidad destructiva de muchos de ellos es infinitamente mayor de la que poseían residuos de hace unas pocas décadas. Productos químicos concentrados, pesticidas, defoliantes, etc., han ido destruyendo gran parte de los ecosistemas acuáticos de los países industrializados.

Los lagos han sido los primeros en manifestar los efectos de la contaminación, al ser muchos de ellos sistemas cerrados. La contaminación inicial era de tipo doméstico, procedente de las poblaciones asentadas en sus orillas. Al ser productos orgánicos en su mayoría, se produjo un paulatino aumento de nutrientes en el agua, convirtiéndose los lagos oligotróficos en eutróficos y desapareciendo de manera lenta las formas de vida más exigentes.

El agua freática o subterránea es una fuente vital de agua para consumo humano y para riego agrícola. Sin embargo es fácil de agotar porque se renueva muy lentamente. Así mismo, cuando el agua freática llega a contaminarse su recuperación es muy problemática debido a que los procesos de autodepuración son mucho más lentos. En este medio, donde los niveles de oxígeno son muy bajos, la actividad de las bacterias degradadoras es muy limitada.

Las principales causas de contaminación del agua subterránea se deben a fugas de sustancias químicas desde tanques de almacenamiento subterráneo, infiltración de sustancias tóxicas desde rellenos sanitarios, vertederos abandonados con desechos peligrosos o lagunas para el almacenamiento de desechos industriales próximas a los acuíferos.

Los ríos gracias a su capacidad de arrastre, han sido capaces de soportar mayor cantidad de agresiones, pero también el proceso de intensificación y concentración de los contaminantes ha superado su capacidad de autoregeneración, rompiéndose el equilibrio entre los distintos componentes del medio fluvial. La flora y la fauna han quedado en muchos casos irreparablemente dañadas. Al ser los ríos la principal fuente de suministro de agua potable, el problema se ha convertido en prioritario para las autoridades y las legislaciones actuales intentan impedir la contaminación, al tiempo que se llevan a cabo costosos proyectos de limpieza y regeneración de las aguas.

Los residuos arrojados a los lagos y a los ríos pasan de modo natural al mar y allí las corrientes los dispersan y trasladan a puntos más lejanos. Muchos de estos contaminantes son transformados en elementos utilizables por los organismos marinos, dentro del proceso de autodepuración del mar. No obstante, hay otros, sobre todo los residuos radiactivos que no pueden incorporarse a ningún ciclo natural de estas características y permanecen como tal provocando enormes daños en la flora y fauna marina. El mar, que en un principio se considera con mayor capacidad de regeneración, da hoy muestras evidentes de encontrarse también gravemente afectado.

Contaminación del aire

Hasta la Revolución Industrial, la pureza del aire sólo era alterada por causas naturales, como las erupciones volcánicas. En la actualidad, la actividad del hombre es para la atmósfera como un enorme volcán que no cesa de introducir nuevas sustancias en el aire. La actividad industrial ha ido sobrecargando la atmósfera con sustancias de todo tipo y, a partir de un umbral determinado, los daños han comenzado a producirse de un modo más acelerado, afectando en particular a los aspectos más visibles del ecosistema y también al entorno más inmediato del ser humano, es decir el aire que respiramos.

Los agentes contaminantes son partículas sólidas, como por ejemplo hollín, humos, así como gases procedentes de la circulación de los automóviles. Algunos de estos productos se vierten a la atmósfera como residuos de actividades industriales o domésticas que a menudo aunque no sean tóxicos reaccionan con otros componentes transformándose en productos peligrosos. En la mayoría de los casos esta contaminación es evitable, ya sea utilizando filtros depuradores, mejorando la eficacia de los procesos o utilizando combustibles menos contaminantes.

Los contaminantes suelen dispersarse en la atmósfera a merced de los vientos imperantes, provocando a veces problemas en lugares distantes, donde estos residuos pueden acumularse. La propia dinámica atmosférica facilita de este modo, y hasta cierto punto, la autodepuración pero contribuye por otro lado a propagar el mal. El efecto de todos estos productos no sólo se manifiesta en la pérdida de calidad de vida en los conglomerados urbanos y en la aparición de enfermedades respiratorias entre sus pobladores, sino que altera también gravemente los procesos de respiración natural de las plantas, provocando a menudo su muerte. De este modo se destruye la base de las cadenas tróficas y, en consecuencia, uno de los principales eslabones del ecosistema terrestre.

Contaminación de los suelos

El suelo está constituido por una gran variedad de compuestos, de los cuales los más importantes son los nutrientes. Además de ofrecernos su riqueza a través de la explotación agrícola-ganadera también es, otro de los ecosistemas que sufre la contaminación. Ésta es principalmente resultado de la acumulación de residuos domiciliarios e industriales, insecticidas y plaguicidas, la minería intensiva y la destrucción de las bacterias benéficas debido a la acción de las sustancias químicas no degradables.

Según estimaciones del Instituto de Ecología Americano (*Worldwatch Institute*), el material de la corteza terrestre que la minería mundial extrae en un año equivale al doble de los sedimentos que arrastran todos los ríos del mundo. A los trabajos de extracción de los minerales metálicos y a su posterior fundición y purificación, hay que añadir los diversos procesos de fabricación derivados de sus múltiples aplicaciones. El resultado es que cada año el hombre vierte en el medio ambiente cantidades de elementos metálicos superiores a los aportes originales que de estos mismos elementos hace la naturaleza. Este efecto antropogénico provoca la incorporación de metales

puros o combinados a las redes tróficas, afectando tanto a vegetales como a animales. Al ingerir alimentos o respirar aire contaminado, el ser humano corre graves peligro absorbiendo estos contaminantes a través de las vías respiratorias y digestivas, e incluso a través de la piel. Una vez en el cuerpo, los metales se acumulan en diferentes órganos y tejidos, provocando efectos a corto, mediano y largo plazo en la salud del individuo.

La incineración de residuos constituye otra fuente importante de contaminación de los suelos pues emite a la atmósfera sustancias de elevada toxicidad que mediante diferentes procesos de deposición retornan al suelo. Así mismo, estos procesos generan cenizas también tóxicas.

1.1.1 Efectos tóxicos de los metales pesados

Desde el punto de vista de la contaminación ambiental, los metales pueden clasificarse como metales esenciales para la vida, tóxicos no disponibles y muy tóxicos y relativamente accesibles (ver Tabla 1.1). La exposición excesiva a éstos últimos puede provocar graves efectos negativos sobre el organismo humano [2]. De estos últimos, los denominados pesados son los que causan mayores problemas, ya que son empleados en grandes cantidades en la actual sociedad industrial.

ESENCIALES			TÓXICOS PERO NO DISPONIBLES		TÓXICOS Y ACCESIBLES		
Na	C	Li	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Rb	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Sr	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca		Al	W	Rh	Cu	Pd	Pb
			Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
			Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
			Re	Ba		Pt	

Tabla 1.1: Clasificación de los metales según toxicidad y biodisponibilidad.

Muchos de los elementos metálicos son micronutrientes necesarios para el desarrollo de los organismos vivos y su deficiencia puede provocar importantes enfermedades, por ejemplo, la ingestión de una cantidad insuficiente de hierro provoca anemia. Al mismo tiempo, los metales que, en pequeñas cantidades son necesarios para un buen estado de salud, pueden llegar a ser tóxicos si se ingieren en grandes dosis [3].

Otra propiedad importante de los metales es su nula degradabilidad. A diferencia de muchos contaminantes orgánicos que se descomponen con la exposición a la luz solar o al calor, los metales persisten. Pueden ser enterrados en el suelo o lavados dentro de los sedimentos, pero nunca desaparecen por completo.

Los metales se encuentran en casi todos los tipos de rocas. Son llevados hacia la superficie de manera natural mediante la erosión y la actividad volcánica, y son lavados en arroyos, siendo

depositados con los sedimentos en los ríos, lagos y océanos. Se incrustan en las rocas del sedimento donde, a lo largo del tiempo, se desprenden para reiniciar el ciclo [1]. Las acciones humanas han alterado, en gran parte, el ciclo natural de los metales y en muchos casos las aportaciones humanas son mucho mayores que aquellas provenientes de las fuentes naturales.

Algunas formas en que se movilizan los metales son totalmente obvias y otras bastante más sutiles. La combustión de carbón y petróleo libera grandes cantidades de metales al aire debido a que son contaminantes naturales de estas fuentes energéticas. Los productos de desecho que contienen metales se entierran en los basureros junto con las cenizas que también contienen metales provenientes del carbón y la quema de basura. Estos terrenos suelen lixiviar metales hacia las aguas subterráneas.

Como se mencionó con anterioridad, los aportes antropogénicos son la causa de contaminación más importante y va unida directamente al desarrollo industrial de los países. Desde la revolución industrial, la producción de metales pesados tales como el plomo, el cobre y el zinc ha crecido vertiginosamente. Entre 1850 y 1990 la producción de estos tres metales se multiplicó por diez, con el correspondiente incremento de sus emisiones al medio natural.

Los elementos metálicos son utilizados por la industria en grandes cantidades y para una variada gama de aplicaciones [4], por ejemplo catalizadores, pinturas, detergentes, material de construcción, aditivos, pesticidas, etc. Buena parte de la cantidad utilizada en estas actividades termina por incorporarse al medio natural en forma iónica.

Los metales, una vez que se encuentran en el medio acuático, pueden estar en forma libre o formando complejos, ya sea con ligandos inorgánicos (Cl^- , OH^- , CN^-), como orgánicos (EDTA, ácido cítrico, oxálico, húmico, fúlvicos, proteínas, etc.). Otra posibilidad es que el ion metálico se incorpore en la fase sólida (sedimentos), bien sea por precipitación, fundamentalmente como hidróxido, óxido o carbonato, o bien a través de procesos de adsorción y coprecipitación.

Muchos de los metales pesados tienen afinidad por el azufre, por lo que pueden inhibir muchas enzimas al atacar los enlaces de azufre que presentan [5]. Por otra parte, metales como el Cd, Cu o Pb en forma iónica forman complejos estables con los grupos amino ($-\text{NH}_2$) y carboxílicos ($-\text{COOH}$), dificultando los procesos de transporte a través de las paredes celulares.

La toxicidad de los metales pesados ha quedado documentada a lo largo de la historia, los médicos, tanto griegos como romanos diagnosticaron síntomas de envenenamientos agudos por plomo mucho antes de que la toxicología se convirtiera en ciencia. Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de los metales pesados cuando la exposición ha sido excesiva, provocando retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, etc. La exposición a niveles elevados de mercurio, oro y plomo altera el sistema inmunológico que comienza a atacar sus propias células tomándolas por invasores ajenos a ellas. La autoinmunidad puede derivar en el desarrollo de dolencias en las articulaciones, tales como la artritis reumática, y en enfermedades de los sistemas nefrítico, circulatorio o nervioso central.

Un ejemplo que demuestra la toxicidad de los metales tuvo lugar en la década del 50, en la bahía de Minamata, Japón [6], donde residuos de mercurio provenientes de una fábrica de productos plásticos fueron vertidos al agua donde contaminaron a los peces. Éstos constituyen un componente básico de la dieta de las comunidades establecidas alrededor de la bahía, por este motivo el vertido terminó afectando seriamente a los seres humanos. Desde este episodio en Minamata, la implementación de normas generalizadas sobre la eliminación de mercurio ha reducido considerablemente la amenaza de incidentes similares. Sin embargo, la retención de este elemento en los sedimentos bentónicos puede retrasar muchos años la eliminación de la contaminación. Así, por ejemplo, 10 años después de que cesaran las descargas [7], todavía se encontraron concentraciones elevadas, del orden de 100 mg/kg, en los sedimentos de diferentes zonas de la bahía.

El cadmio es otro de los metales pesados cuyo uso intensivo ha dado lugar a niveles de vertido alarmantes en los últimos años. La contaminación del agua por cadmio es provocada por los vertidos de industrias donde se emplean sus compuestos, como son las dedicadas al acabado de metales, la electrónica, la manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), la industria de baterías (cadmio-níquel), la de estabilizadores plásticos, la de plaguicidas, la relacionada con la electrodeposición o aleaciones de hierro, además hay que añadir los residuos de centrales nucleares que emplea cadmio en sus reactores.

Este elemento es tóxico para todas las formas de vida y en el hombre provoca daños en los sistemas digestivo, respiratorio, en riñones y huesos (produce descalcificación y lesiones en la médula ósea) y además inhibe algunos procesos enzimáticos [8]. Por otra parte, se ha observado que el cadmio tiene relación con la hipertensión arterial, provocando enfermedades cardíacas.

Los metales, una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años o más. En el interior de los hielos de Groenlandia y en el agua de mar de la Antártida [9] se han encontrado pruebas reveladoras de la perturbación medioambiental que la utilización intensiva de metales pesados provoca en el ecosistema. El contenido de plomo de las capas de hielo depositadas anualmente en Groenlandia evidencia un aumento que está en paralelo con el renacer de la minería en Europa, alcanzando valores 100 veces superiores al nivel natural.

La minería propiamente dicha, no sólo de metales pesados sino también de carbón y otros minerales, constituye otra vía más de exposición. A pesar de algunos progresos perceptibles en lo relativo a la seguridad de los trabajadores y en una producción más limpia, la minería sigue siendo una de las actividades más dañinas y peligrosas para el medio ambiente. En Bolivia, los residuos tóxicos de una mina de zinc de los Andes acabaron con la vida acuática a lo largo de 300 kilómetros de vías fluviales en 1996, y pusieron en peligro la vida y la salud de 50.000 agricultores pobres de la región. Por otra parte las fundiciones incontroladas han generado algunas de las peores "zonas muertas" del medio ambiente, en las que la vegetación apenas sobrevive. Por ejemplo, las emisiones tóxicas de las fundiciones de níquel en Sudbury, Ontario (Canadá),

devastaron 10.400 hectáreas de bosques situados en la zona de influencia de los vientos procedentes de la fundición.

Un caso de contaminación accidental se produjo el 25 de Abril de 1998 cuando tuvo lugar la rotura de la presa de contención de la balsa de decantación de la mina de pirita (FeS_2) en Aznalcóllar (Sevilla, España). Como resultado apareció un importante vertido de agua ácida y de lodos muy tóxicos, conteniendo altas concentraciones de metales pesados, que provocó gravísimas consecuencias para la región. La presa se desbordó sobre las riberas de los ríos Agrio y Guadiamar a lo largo de 40 Km para los lodos y 10 Km más para las aguas, con una anchura media de unos 400 metros. La superficie afectada fue de 4.402 hectáreas. Los lodos no alcanzaron el Parque Nacional del Coto de Doñana, quedando retenidos en sus estribaciones, pero las aguas sí invadieron la región externa del Parque Nacional, desembocaron en el Guadalquivir y alcanzaron finalmente, ya poco contaminadas, el Océano Atlántico. Por su extremada acidez, las aguas llevaban disueltos numerosos metales pesados en cantidades considerables. Los vertidos tóxicos de Aznalcóllar arrasaron cosechas, fauna, flora y suelos. Las pérdidas agrícolas se situaron en el orden de diez millones de Euros.

A pesar de las abundantes pruebas de los efectos nocivos de los metales pesados para la salud, la exposición a los mismos continúa y puede incrementarse a falta de una política medioambiental consensuada y concreta. Los procesos para reciclar y extraer del aire, del agua o del suelo, contaminantes como el plomo, el mercurio o el cadmio son muy costosos, por lo que es más eficiente evitar su vertido al medio natural.

El contenido de esta memoria se centrará en el plomo que es, entre los metales tóxicos, uno de los que mayor preocupación medioambiental genera en la actualidad.

1.1.1.1 Fuentes de contaminación de plomo y los riesgos para la salud

El plomo es un componente minoritario, pero ampliamente difundido, de la corteza terrestre donde forma parte de numerosas sales. Se encuentra concentrado fundamentalmente en la galena (PbS) y la cerusita (PbCO_3) [10,11], utilizándose estos depósitos como fuentes de obtención de este elemento. El porcentaje de plomo en la corteza terrestre es alrededor de 0.00002 % [3]. Este elemento se puede mezclar con otros metales para formar aleaciones útiles. Debido a sus especiales características, sobre todo su ductibilidad y bajo punto de fusión, ha sido posible utilizar el plomo durante siglos para la fabricación de tuberías, recipientes y objetos ornamentales.

El plomo existente en el medio ambiente puede provenir de fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales de plomo atmosférico comprenden el desgaste geológico y las emisiones volcánicas, y se han estimado en 19.000 toneladas por año, frente a un vertido al aire de 126.000 toneladas por año como resultado de la minería, la fundición y el consumo anual de más de 3 millones de toneladas de plomo [12].

Aparte del humo, el plomo es seguramente la toxina de origen humano más antigua, pues se remonta al menos a 8.000 años, cuando ya se tuvo noticia de los primeros hornos de fundición de plomo. El riesgo de la exposición al plomo depende de la ubicación geográfica del receptor. En Bangkok, Ciudad de México y Yakarta la exposición procede sobre todo de los escapes de los automóviles; sin embargo, en el centro de Chicago y Washington, D.C., la exposición está asociada al plomo contenido en la pintura de las casas. Por lo general, la exposición del ser humano al plomo procede de las fuentes siguientes: el uso de la gasolina con plomo; el uso de pinturas con base de plomo; las tuberías y cañerías de plomo; las industrias en cuyos procesos interviene el plomo, como la minería. Otras fuentes adicionales incluyen las soldaduras en los botes y latas de alimentos, barnices de cerámica, baterías y cosméticos [13].

El transporte y la distribución del plomo procedente de fuentes fijas, móviles y naturales tiene lugar, principalmente, a través del aire. La mayor parte de las emisiones de plomo se depositan cerca de las fuentes emisoras, aunque algunas partículas recorren grandes distancias y contaminan lugares remotos como es el caso de los glaciares árticos.

Pueden descargarse grandes cantidades de plomo en el suelo y en el agua, sin embargo muy poco del plomo vertido en los suelos se transporta a las aguas superficiales o subterráneas, salvo mediante la erosión o el desgaste geoquímico. Normalmente, el plomo está ligado a la materia orgánica de forma bastante estrecha, generalmente formando quelatos [10]. El agua del suelo y el agua superficial raramente contienen plomo en concentraciones que excedan los 10 µg/l. La contaminación de las aguas superficiales por el plomo se debe a las aguas de lluvia que arrastran partículas de plomo de la atmósfera y a las partículas depositadas en las carreteras.

Diferentes estudios indican que el agua potable es una fuente de ingestión de plomo más importante de lo que se pensaba anteriormente [14]. En los procesos de tratamiento y depuración del agua tienen lugar una serie de procesos como son: control de pH, preoxidación, remineralización, etc., en los cuales no interviene ninguna sal de plomo. Por esta razón podemos afirmar que los niveles de este elemento no se incrementan por esta vía. La presencia de niveles de concentración superiores se debe a otras causas como, por ejemplo, la lixiviación del plomo presente en las tuberías de agua. El uso de este tipo de canalizaciones es la fuente más importante de incorporación de plomo a las aguas potables. Los niveles de concentración que se encuentren dependerán del tiempo que éste en contacto el agua con la superficie de la tubería, de la temperatura del agua y del pH del medio.

Las aguas naturales blandas, de pH bajo, entre 2-4 y de baja conductividad (50 microsiemens/s), poseen una agresividad tal, que las hace susceptibles de adquirir un elevado contenido de plomo, como consecuencia de su ataque sobre las canalizaciones por las que discurren. Un estudio reciente realizado en Asturias [15,16] reveló altos niveles de este metal (muy superiores a los 25 µg/dl) en sangre de niños de corta edad, producto de la existencia de cañerías de plomo en numerosas viviendas antiguas.

Otra fuente importante de exposición a este metal, sobre todo en las áreas urbanas, es la presencia de alquilos de plomo (tetraetilo y tetrametilo de plomo) en la gasolina. Aproximadamente el 90 % de todas las emisiones de plomo que van a la atmósfera proceden de la gasolina [17]. La cantidad de aditivos de plomo aumentó con rapidez, llegando a 375.000 toneladas anuales a principios de los años setenta [18]. La población de numerosos países está aún expuesta al aire contaminado por el plomo de las gasolinas. Además de suponer su inhalación un riesgo de carácter inmediato para la salud, las emisiones de los vehículos se pueden acumular en el suelo, contaminando el agua potable y penetrando así en la cadena alimenticia [18].

En 1985 la Agencia para la protección del Medio Ambiente norteamericana decidió acelerar la desaparición de la gasolina con plomo y se legisló para que en el plazo de un año descendiera drásticamente el uso de ese tipo de gasolina. Los beneficios de esas reducciones para la salud pública han sido notorios. Entre 1976 y 1990, la media de los niveles de plomo en la sangre en la población norteamericana descendió de 14,5 a 2,8 $\mu\text{g}/\text{dl}$, a la par que descendía el uso de la gasolina con plomo [19]. Estos resultados apuntan a que entre el 40 y el 60 % de los niveles de plomo en la sangre de la población de Estados Unidos estaban relacionado con la gasolina con plomo. De modo semejante, después de introducir en 1990 la gasolina sin plomo en Ciudad de México, los niveles de concentración de plomo en la sangre de los escolares descendieron desde 16,5 a 11,14 $\mu\text{g}/\text{dl}$ [20]. En los países de la comunidad europea, la mitad de los coches usa ya gasolina sin plomo, mientras que la otra mitad aún utiliza la que contiene 0,15 g/l [17].

Hay poblaciones para las que existen otras fuentes de contaminación por plomo que pueden ser más importantes que la gasolina. Los casos más agudos y peligrosos de envenenamiento causado por el plomo están relacionados con la minería de plomo y los procesos subsiguientes. En un estudio de 1992 de la Baia Mare (Gran Mina), en Rumania, los trabajadores en la fundición de plomo tenían unos niveles en la sangre de 77,4 $\mu\text{g}/\text{dl}$ [21]. Otro ejemplo evidente y dramático de contaminación por plomo es el que vive la ciudad de Torreón Coahuila (México), donde se encuentra el cuarto complejo fundidor más grande del mundo. Este complejo es propiedad de la compañía Met-Mex Peñoles. Esta compañía ocupa el primer lugar mundial en la producción de plata y el primer lugar en Latinoamérica en la producción de oro, plomo y zinc, siendo en México el único productor de plomo [22].

El reciclado de baterías es otra fuente importante de exposición al plomo. A escala global puede decirse que el 63 % de todo el plomo procesado se utiliza en la fabricación de baterías. En México, en el Caribe y en la India, hay industrias familiares que utilizan hornos al aire libre en los patios traseros para recuperar el plomo de las baterías fundiéndolas en crudo. Estas industrias caseras dan lugar a altísimos niveles de exposición por parte de toda la familia. En Jamaica, según un reciente estudio, los niños que viven cerca de esos hornos a la intemperie tienen unos niveles de plomo en la sangre casi tres veces superiores a los de los niños de otros lugares ajenos a estas prácticas [23]. En 1991 tuvo lugar en Trinidad y Tobago un brote de envenenamiento causado por

plomo; el suelo se había contaminado con los residuos procedentes del reciclaje de baterías. Las concentraciones de plomo en la sangre de los niños que vivían en esa área oscilaban entre 17 y 235 $\mu\text{g/dL}$, con una media de 72,1 $\mu\text{g/dL}$ [24].

El barniz con base de plomo en la cerámica y los pigmentos de plomo en los juguetes y bolígrafos que usan los niños, también constituyen otra vía de exposición [20]. Aproximadamente el 30 % de la población de México utiliza regularmente objetos de cerámica tratados con plomo, colocando a casi 24 millones de personas ante el riesgo de exponerse a los efectos del plomo por esta vía [25].

Las pinturas con base de plomo se revelan como otra vía importante de exposición. Aunque el plomo está prohibido en las pinturas para uso doméstico desde 1978, cerca de tres cuartas partes de las casas construidas antes de 1980 contienen algún tipo de pintura a base de plomo. En toda América Latina y el Caribe, estas pinturas aún son usadas por lo que esta sigue siendo una ruta importante de exposición en estos países [20].

Otra fuente de contaminación de plomo es la producida a través de los alimentos [10]. Los compuestos de plomo están presentes en la mayor parte de los alimentos que ingiere el hombre. Por ejemplo, el zumo de naranja natural contiene 0.15 $\mu\text{g/l}$ y las patatas contienen alrededor de 0.15 $\mu\text{g/kg}$. La acumulación de plomo en los vegetales se debe, principalmente, a la contaminación atmosférica y, solo una pequeña parte, a la absorción del plomo presente en el suelo. También los alimentos que vienen enlatados pueden adquirir este elemento de las soldaduras internas de las latas; en Honduras, por ejemplo, los estudios han demostrado que los residuos de los alimentos enlatados contienen entre 0,13 y 14,8 mg/Kg , muy por encima de las directrices de la Organización Mundial para la Salud (OMS) que es de 0.25 mg/kg [20].

Toxicidad del plomo

La intoxicación humana puede producirse por vía respiratoria, digestiva o por vía cutáneo-mucosa. En la Figura 1.1 se representan las vías de exposición al plomo y el recorrido de este elemento hasta llegar al organismo humano.

del lenguaje, problemas de aprendizaje, de conducta y un bajo rendimiento escolar, además de alteraciones del equilibrio emocional. Diferentes estudios han demostrado que distintos grados de exposición pueden reducir de modo significativo el coeficiente intelectual (CI) de los niños en edad escolar; algunos cálculos indican que cada 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$ de incremento de los niveles de plomo en la sangre acarrea una reducción de entre 1 y 5 puntos en el CI de los niños expuestos [26,27]. El plomo también resulta especialmente tóxico para los sistemas nefrítico, reproductor y cardiovascular. La exposición puede provocar daños en el riñón, esterilidad, abortos e hipertensión.

Las exposiciones a niveles peligrosos para la salud son muy comunes tanto en los países en vías de desarrollo como en los industrializados. Entre los niños urbanos de los países en desarrollo, la mayoría de los menores de 7 años tiene unos niveles superiores a los 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Una encuesta basada en 17 estudios llevados a cabo en diferentes partes de China demostró que entre el 65 y 99,5 % de los niños que vivían en áreas industriales y de mucho tráfico, tenían niveles de plomo en la sangre superiores a los 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Incluso fuera de esas áreas de mayor riesgo, el 50 % de los niños chinos acusaban niveles de plomo excesivos [28]. En África, a pesar de tener unos índices de industrialización y de tráfico relativamente bajos, la exposición al plomo se ha convertido en un problema grave. En Nigeria, por ejemplo, se calcula que entre el 15 y el 30 % de los niños de áreas urbanas tienen niveles de plomo superiores a 25 $\mu\text{g}/\text{dl}$ [29].

En la Tabla 1.2 se muestran los niveles admisibles de plomo en diferentes medios.

MEDIO	CONCENTRACIONES TÍPICAS	MÁXIMO NIVEL PERMITIDO
Aire		
Natural prehistórico	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valor límite permisible para ambiente general)
Rural o lejano	$8 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Urbano	0.1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Cerca de fundiciones de plomo	0.1-75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Agua		
Potable	0-50 $\mu\text{g}/\text{l}$	25 $\mu\text{g}/\text{l}$ *
Superficiales	25-50 $\mu\text{g}/\text{l}$	25 $\mu\text{g}/\text{l}$
Subterránea	10 $\mu\text{g}/\text{l}$	10 $\mu\text{g}/\text{l}$
Residuales	50 $\mu\text{g}/\text{l}$	50 $\mu\text{g}/\text{l}$
Alimentos		
Zumo de frutas naturales enlatado	0.15 $\mu\text{g}/\text{l}$	-
Patatas	0.15-0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$	-
Alimentos enlatados	13 $\mu\text{g}/\text{kg}$	250 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Sangre	0-25 $\mu\text{g}/\text{dl}$	10 $\mu\text{g}/\text{dl}$
Suelos (Catalunya) [30]		
Uso no industrial	-	300 mg/Kg
Uso Industrial	-	1000 mg/Kg

Tabla 1.2: Concentraciones de plomo en algunos medios y niveles máximos permitidos según la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency, EPA), * valor actual que se reducirá a 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ a partir del 2013.

Al contrario que otros productos químicos cuyo impacto sobre la salud en dosis bajas es aún poco conocido, se sabe que la exposición al plomo, incluso a niveles muy bajos, es fuertemente tóxica. Aunque 10 µg/dl en sangre se considera que es el nivel a partir del cual el impacto sobre la salud es considerable, los científicos no han identificado aún el nivel por debajo del cual no se aprecien efectos adversos [13].

1.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES

La determinación de plomo en muestras medioambientales requiere técnicas analíticas selectivas y con bajos límite de detección. En este sentido, las técnicas instrumentales de análisis superan con creces a las técnicas clásicas, siendo las técnicas espectroscópicas basadas en el fenómeno de la absorción o emisión atómica y las técnicas electroquímicas las más habituales. La elección de la técnica analítica depende básicamente del nivel de concentración del analito en la muestra y de la matriz que lo acompaña.

La técnica de análisis escogida no sólo debe ser lo más selectiva posible y permitir la detección de bajos contenido de plomo sino que además debe poseer otras características instrumentales secundarias deseables como:

- fiabilidad en los resultados generados
- capacidad de analizar simultáneamente varios elementos
- facilidad de operación, mantenimiento y automatización
- posibilidad de analizar muestras en diferentes estados de agregación
- bajo consumo de muestra y reactivos
- y un coste en instrumentación reducido.

Actualmente, la técnica que mejor cumple estos requisitos para la determinación de plomo en muestras medioambientales (especialmente líquidas) es la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) usando como atomizador una llama (F-AAS) o un horno de grafito (GF-AAS).

La F-AAS es una técnica simple, robusta, relativamente libre de interferencias por parte de otros metales y que permite alcanzar límites de detección de hasta 1 ppb. En caso de muestras con un menor contenido de plomo puede usarse la técnica de GF-AAS que permite alcanzar límites de detección dos ordenes de magnitud inferiores. Además la GF-AAS presenta otras ventajas como una mayor selectividad, un menor volumen de muestra necesario o la posibilidad de analizar muestras sólidas. No obstante, también presenta algunos inconvenientes relacionados con un mayor coste económico y una mayor limitación en el intervalo de linealidad.

De forma general, las técnicas de Absorción Atómica tienen un inconveniente claro relacionado con la nula o muy reducida capacidad de analizar simultáneamente varios elementos. Este

inconveniente ha sido superado con el uso de la Espectrometría Atómica de Emisión con detección óptica (OES) utilizando un Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) como fuente de ionización. La utilización del ICP-OES permite la determinación simultánea de hasta 60 elementos, siendo el tiempo total de análisis muy rápido (aproximadamente 5 s). Otra de las principales ventajas de esta técnica es el amplio intervalo dinámico de trabajo (aproximadamente 10^5) y los menores límites de detección alcanzables (alrededor de 0.1 ppb). En contraposición, el ICP-OES es una técnica instrumentalmente más compleja frente a la AAS lo que implica un mayor coste económico.

Actualmente se ha introducido el uso conjunto del Plasma Acoplado Inductivamente con la detección por Espectrometría de Masas (ICP-MS). Esta técnica es la más sensible de todas permitiendo alcanzar 1 ppt. Por otra parte, el uso de esta técnica proporciona espectros más sencillos y fáciles de interpretar que el ICP-OES, aunque requiere de instrumentación más costosa.

Por otro lado, alguna técnica electroquímica como la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) también ha sido ampliamente usada para la determinación de plomo. Esta técnica es habitual en la determinación de metales pesados del orden de las partes por billón (ppb). Además presenta un relativo bajo coste comparado con otros métodos descritos anteriormente. No obstante, la dificultad en su automatización y una relativa falta de selectividad en matrices complejas como las de las muestras medioambientales reduce su aplicación como técnica rutinaria de análisis.

Otras técnicas de análisis menos comunes también han sido utilizadas en la determinación de plomo pero constituyen ejemplos muy restringidos a aplicaciones muy concretas. Por ejemplo, el plomo en muestras medioambientales ha sido determinado mediante: la Fluorescencia de rayos X (XRFS), el análisis de activación de neutrones (NAA) o la Espectrometría de masas con ionización térmica de isótopos diluidos (IDMS).

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha promovido el uso de Sensores Químicos para la determinación de diferentes analitos en muestras clínicas y medioambientales. Estos dispositivos se presentan como una alternativa ventajosa para la determinación del ion plomo frente a las técnicas anteriormente descritas. Esta tesis se enmarca dentro de esta línea de investigación y por tanto la descripción de esta instrumentación se desarrollará a continuación con mayor profundidad.

1.3 SENSORES QUÍMICOS

Actualmente existe una gran demanda de información analítica en los más diversos campos ya sean ambientales, biomédicos o industriales. Las concentraciones a determinar son cada vez más bajas, siendo necesario mejorar la exactitud y precisión de los resultados, además de disponer de la información sobre los parámetros analíticos a la mayor brevedad posible y a un coste cada vez más reducido.

Considerando estas exigencias, la Química Analítica actual debe disponer de una instrumentación que permita llevar a cabo medidas *in situ*, instrumentos que gracias a su alta selectividad posibiliten la eliminación de los efectos negativos de la matriz en la medida y que además sean de fácil manipulación y versátiles. Tradicionalmente se han utilizado reacciones analíticas clásicas generadoras de información cuantitativa y cualitativa que presentan una limitada selectividad. Con el objetivo de conseguir una determinación libre de interferencias, se ha recurrido al desarrollo de procedimientos complejos, donde frecuentemente es necesario efectuar un pretratamiento de la muestra.

Las técnicas instrumentales de análisis (básicamente espectroscópicas) han conseguido aumentar la selectividad debido a que miden propiedades físicas más selectivas de interés analítico, pero a su vez comportan un diseño instrumental sofisticado y costoso. Estos equipos de análisis a pesar del gran número de ventajas que presentan, también presentan una serie de limitaciones entre las que podemos citar su coste de compra y mantenimiento, el alto consumo de reactivos y la necesidad de operar en ambientes controlados de laboratorios y con mano de obra especializada. Una alternativa ventajosa es el uso de Sensores Químicos, esta instrumentación es complementaria a los grandes y complejos equipos de control analítico. Estos dispositivos poseen una serie de características que los hacen adecuados para una gran variedad de aplicaciones, poseen pequeñas dimensiones, son simples, robustos, de bajo coste, son fácilmente integrables en sistemas automáticos de análisis y, además, nos brindan la posibilidad de disponer de información fiable y en tiempo real.

Los sensores surgen como resultado de una necesidad creciente de instrumentación analítica que sea capaz de generar información fuera del laboratorio, por ejemplo en el campo, al costado de un reactor químico, etc. Además estos dispositivos cumplen las exigencias actuales de confinar el proceso analítico en una pequeña porción de espacio. Es decir los sensores químicos simplifican, reducen y, en definitiva, integran las etapas experimentales de un procedimiento analítico. Tal y como se muestra en la Figura 1.2, con los sensores químicos las etapas del proceso analítico se reducen.

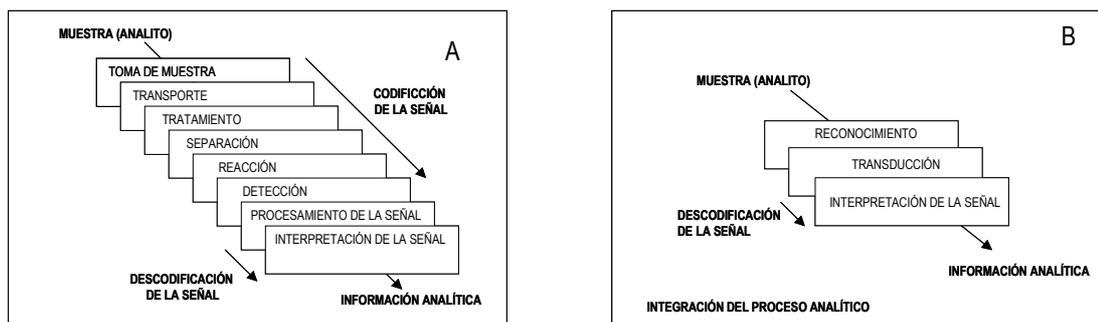


Figura 1.2: Integración del proceso analítico. (A) Etapas del proceso cuando se utilizan los procedimientos tradicionales; (B) Etapas del mismo proceso utilizando sensores químicos.

1.3.1 Funcionamiento de un sensor químico

Un sensor químico es un dispositivo analítico que está compuesto básicamente por dos partes: un elemento de reconocimiento iónico o molecular, que interacciona selectiva o específicamente con un determinado analito de la muestra, y un componente instrumental, integrado fundamentalmente por el transductor (ver Figura 1.3). Ambas partes pueden encontrarse físicamente separadas o integradas en el transductor propiamente dicho.

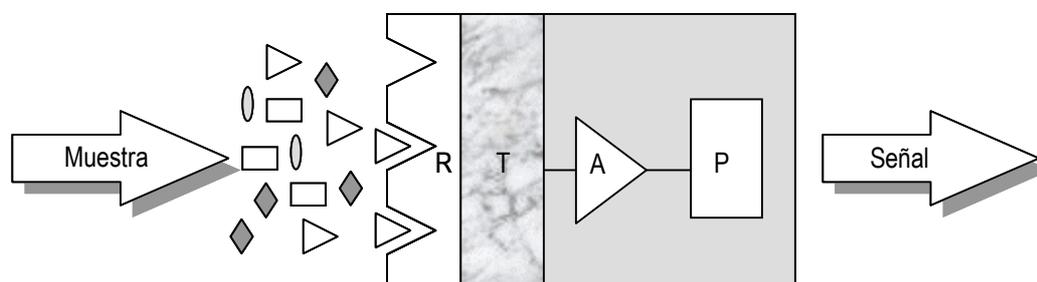


Figura 1.3: Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor químico (R-receptor o sistema de reconocimiento, T-transductor, A-amplificador de la señal y P-procesador de la misma).

El material de reconocimiento es quien determinará las características de selectividad del dispositivo. Su interacción con el analito, como consecuencia de una reacción química selectiva, debe permitir la generación de una señal primaria del dominio eléctrico, óptico, térmico o másico [31,32]. Algunos de estos fenómenos químicos asociados podrían consistir en un cambio de color, la emisión de luz fluorescente, un cambio del potencial eléctrico en la superficie, un flujo de electrones, la producción de calor o un cambio en la frecuencia de oscilación de un cristal. Por tanto la información suministrada es de carácter cualitativo.

Posteriormente el dispositivo (material) de transducción es el encargado de transformar la señal de reconocimiento en una señal eléctrica medible denominada señal secundaria. La información

trasmitida por esta señal será de tipo cuantitativo, ya que la magnitud de la misma podrá ser relacionada con la concentración o la actividad de la especie reconocida en la etapa previa.

En la Tabla 1.3 aparece una clasificación de los diferentes materiales receptores y transductores, la combinación de los cuales genera una amplia gama de posibles diseños de sensores químicos.

MATERIALES RECEPTORES	MATERIALES TRANSDUCTORES
<p>SINTÉTICOS (Quimiosensores)</p> <p>Reactivos selectivos</p> <p>Ionóforos</p> <p>Receptores macromoleculares</p> <p>BIOLÓGICOS (Biosensores)</p> <p>anticuerpos</p> <p>Enzimas</p> <p>Tejidos</p> <p>Materiales genéticos</p>	<p>ELECTROQUÍMICOS</p> <p>Membranas</p> <p>Conductores: Pt, Au, C</p> <p>ÓPTICOS</p> <p>Dispositivos fotoeléctricos (fotodiodos)</p> <p>MÁSICOS</p> <p>Cuarzo piezoeléctrico</p> <p>TÉRMICOS</p> <p>Termistores</p> <p>MAGNÉTICOS</p>

Tabla 1.3: Ejemplos de materiales utilizados en la construcción de sensores químicos.

A principios de los años 60 surgieron los biosensores debido a que el uso de receptores biológicos permite alcanzar un mayor grado de selectividad. En éstos el receptor es un elemento biológico, el cual establecerá una interacción específica y normalmente reversible con el analito. En nuestro grupo de trabajo se ha realizado un amplio esfuerzo investigador en este novedoso campo [33-39].

Los sensores basados en transductores electroquímicos, transforman en una señal útil el efecto de la interacción electroquímica entre el analito y el electrodo indicador. Este efecto puede ser estimulado eléctricamente o producto de una interacción espontánea (en condiciones de corriente nula). Se incluyen en este grupo los sensores potenciométricos (electrodos selectivos de iones, electrodos redox, electrodos oxido de metal/metal), los transistores de efecto de campo químicamente modificados (CHEMFETs) y los sensores voltamperométricos (electrodos químicamente inertes, químicamente activos, electrodos modificados), entre otros.

Tendencias actuales en el campo de los sensores

En general, los receptores sintéticos mayoritariamente utilizados hasta el momento presentan un grado de reconocimiento limitado. Esta limitación ha provocado que aumente el interés por la posibilidad de implementar sobre el transductor materiales biológicos de reconocimiento molecular

mucho más selectivos, lo cual ha provocado que surjan los biosensores enzimáticos, los inmunosensores o más recientemente los sensores genéticos (genosensores). Este nuevo abordaje ha dado un fuerte impulso innovador tanto en el campo de los sensores químicos, como en la instrumentación analítica en general [40,41].

Un reciente avance en el campo de los sensores que ha generado un gran interés es la posibilidad de emplear una matriz de sensores (*array sensors*) no muy selectivos que presenten sensibilidades entrecruzadas entre ellos. En este caso utilizando técnicas de procesamiento de señales como son el calibrado multivariante y las redes neuronales [42-43], se reduce el entrecruzamiento de señales entre los sensores y utilizando métodos de reconocimiento de modelos (*PARC, pattern recognition math methods*) es posible determinar simultáneamente diversos analitos de una forma cualitativa y cuantitativa. Esta es una situación que presenta un gran paralelismo con el sentido del olfato y el gusto. El desarrollo de sensores de estas características y de las técnicas de procesamiento de información adecuadas ha dado lugar al surgimiento de las denominadas lenguas y narices electrónicas (*electronic tongues and electronic noses*).

Una de las tendencias de la tecnología moderna es la miniaturización. La misma tecnología empleada en el desarrollo de transistores y circuitos integrados, puede utilizarse en la construcción de microsensores, con la ventaja adicional que en el mismo chip se puede integrar la generación y el procesamiento de la señal.

La microfabricación utilizando técnicas de deposición controladas de capas tanto finas como gruesas (técnicas microlitográficas o serigráficas) ha posibilitado geometrías del orden de las μm , o la utilización de técnicas que permitan geometrías del orden de los nm (nanofabricación) están siendo la base para la construcción de microactuadores, como válvulas, bombas, etc., y de microestructuras, guías ópticas, conducciones, columnas cromatográficas etc., con lo cual en un futuro inmediato se producirá la aparición de microinstrumentación analítica cada vez más integrada.

En este sentido podemos remarcar el creciente interés en la puesta a punto de biochips (*DNA-Chips*) en un momento en que el conocimiento del genoma humano está a nuestro alcance, Así, los sistemas de microfabricación han abierto la posibilidad de fijar sondas de DNA sobre chips empleando una aproximación convencional fotolitográfica [44].

1.3.2 Sensores Potenciométricos

Como se ha mencionado anteriormente, el intento de simplificar el procedimiento analítico ha favorecido el auge de los sensores químicos como sistemas de detección. Este crecimiento ha dado lugar al surgimiento de una gran diversidad de dispositivos, donde se destacan los sensores electroquímicos. Las técnicas electroquímicas relacionan la medida de propiedades eléctricas como

la corriente, el potencial o la carga con la concentración. La diferencia existente entre las diferentes técnicas electroquímicas está en el tipo de señal eléctrica utilizada para la cuantificación.

La potenciometría es una técnica electroquímica que permite extraer información cuantitativa sobre la composición de una disolución basándose en el establecimiento de una diferencia de potencial entre un electrodo indicador y uno de referencia. El soporte teórico de este método es la ecuación de Nernst que relaciona cuantitativamente el potencial del electrodo con la actividad de los iones o indirectamente permite calcular el cambio de potencial del electrodo.

El elemento clave de toda medida potenciométrica es el electrodo indicador y dentro de estos los más importantes son los ESIs debido al amplio campo de aplicación que presentan [45,46].

1.3.2.1 Electrodo Selectivos de iones (ESIs)

Los ESIs son un tipo de sensor electroquímico basados en membranas permeoselectivas. Éstas son capas continuas que separan dos fases distintas y son las responsables del potencial de respuesta y de la selectividad del electrodo.

El funcionamiento básico de un ESIs se basa en la variación del potencial entre la superficie de la membrana y la disolución debida a la interacción del analito con el elemento de reconocimiento que se encuentra confinado en el seno de la membrana.

De forma general y siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [47], los electrodos selectivos de iones pueden clasificarse como:

- **Electrodos primarios**

Electrodos cristalinos: Pueden ser homogéneos y heterogéneos.

-Electrodo de membrana homogénea: electrodos en los que la membrana es un material cristalino preparado a partir de un compuesto único o bien a partir de una mezcla homogénea de compuestos (Ag_2S , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$).

-Electrodos de membrana heterogénea: electrodos formados por un material cristalino mezclado con una matriz inerte como goma de silicona o PVC o aplicado sobre grafito hidrofóbico, resina epoxi, etc.

Electrodos no cristalinos: La membrana selectiva de iones en estos electrodos está constituida por una matriz de soporte, que contiene una especie intercambiadora iónica (catiónica o aniónica) o neutra, esta membrana se encontrará entre dos disoluciones acuosas. El soporte puede ser poroso (filtro Millipore, vidrio sinterizado, etc.) o no poroso (vidrio o material polimérico inerte, como PVC). Estos electrodos exhiben una respuesta debido a la presencia en la membrana del material

intercambiador de iones. Dentro de este grupo hay una serie de subclases que se describen a continuación:

-Electrodos de matriz rígida

La membrana está formada por un polímero fino con sitios fijos o un vidrio muy fino, la composición de los cuales determinará la selectividad.

-Electrodos de portador móvil

Cargados positivamente: cationes voluminosos (p.e. sales cuaternarias de amonio (NR_4^+) siendo R un radical orgánico voluminoso) que, disueltos en un disolvente orgánico adecuado e introducidos en un soporte inerte (como el filtro Millipore o PVC), forman membranas que son sensibles a cambios en la actividad de los aniones.

Cargados negativamente: agentes complejantes del tipo $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ o aniones voluminosos (p.e. tetra-p-clorofenilborato) que al disolverse en un disolvente orgánico adecuado e introducidos en un soporte inerte como los referidos anteriormente, forman membranas que son sensibles a cambios en la actividad de los cationes.

Portadores no cargados o neutros: electrodos basados en portadores moleculares como por ejemplo antibióticos, compuestos macrocíclicos u otros agentes complejantes, que pueden ser empleados en preparaciones de membranas las cuales presentan sensibilidad a cationes y aniones.

- ***Electrodos selectivos a iones modificados***

Electrodos sensibles a gases: estos forman un grupo muy importante, por su selectividad natural, ya que se utilizan dos membranas para generar la respuesta. Por ejemplo, el electrodo sensible al CO_2 , consta de un electrodo de pH, en contacto con una disolución de NaHCO_3 . La membrana externa es hidrófoba (generalmente teflón) de manera que impedirá el paso de disolución acuosa a través de ella. La disolución acuosa estará situada entre la membrana permeable y el electrodo de pH. Al sumergir este conjunto en la disolución que se desea analizar, el $\text{CO}_{2(g)}$ atravesará la membrana y originará un cambio de pH que será proporcional a la presión parcial de esta especie en la muestra.

Como otros ejemplos de electrodos sensibles a gases podemos mencionar al electrodo de NH_3 y de H_2S .

Electrodos de sustrato enzimático: sensores en los que un electrodo selectivo de iones se cubre con una capa que contiene una enzima que reacciona con una sustancia orgánica o inorgánica, produciendo una especie a la que responde el electrodo. Alternativamente, el sensor puede ser cubierto con una capa de sustrato, que reacciona con la enzima, cofactor o inhibidor.

Evolución histórica de los ESIs

El primer electrodo de membrana fue el selectivo de iones hidrógeno con membrana de vidrio, que fue introducido por *Cremer* [48] en el año 1906. Este es actualmente el ESI más ampliamente utilizado y ha sido objeto de mejoras a lo largo de los años [49].

Actualmente está aceptado que la era de los ESIs se inició gracias al trabajo teórico de *Nicolisky y Schultz* [50], ampliado posteriormente por *Eisenman* [51], que impulsó el desarrollo de la teoría de intercambio de iones en el electrodo de vidrio. Como resultado de estos trabajos surgió la ecuación de *Nicolisky-Eisenman*, que constituye la base teórica de los ESIs y del concepto de selectividad. Este trabajo abrió las puertas a estudios posteriores encaminados a conseguir nuevos materiales para la construcción de electrodos selectivos.

Durante los años 60 *Ross* [52], científico de la compañía Orion, introdujo las membranas líquidas como un nuevo concepto de membranas para electrodos, y se produjo el desarrollo del electrodo selectivo de calcio basado en trabajos de *Sollner y Shean* [53]. Este constituyó el primer electrodo selectivo de iones de configuración similar a la existente hoy en día. Fue en los años 70 que comenzó la competencia entre nuevas compañías surgidas (Corning, Beckman, Radiometer, Metrohm, etc.) que aportaron numerosas patentes.

Los trabajos iniciales de *Simon i Stefanec* [54] y posteriormente los realizados por *Moore y Pressman* [55] introdujeron importantes aportaciones sobre un nuevo grupo de ligandos electroactivos denominados portadores neutros. Estos están basados en estudios con antibióticos como la nonactina y la valinomicina, de los cuales se conocía que facilitaban el transporte de iones alcalinos a través de membranas lipídicas. El electrodo de potasio basado en la valinomicina [56], actualmente empleado en el análisis clínico, es el sensor más selectivo descubierto hasta el momento.

En las primeras configuraciones de los electrodos de membrana líquida, la fase orgánica de las membranas era un disolvente orgánico, situado entre las dos fases acuosas (electrolito interno y la disolución de la muestra), mediante el soporte de una membrana fina y porosa de celulosa o de vidrio. Este tipo de electrodo tuvo mayor aplicación cuando *Moody y Thomas* [57] estudiaron la posibilidad de incorporar el intercambiador de iones y el disolvente mediador en membranas no porosas de PVC. En este caso el polímero plastificado se comporta como un líquido viscoso de manera que las propiedades de los electrodos eran similares a las de las membranas líquidas, con la ventaja de que se mejoraba la robustez mecánica y el tiempo de vida de los dispositivos. En este tipo de configuración, los electrodos tienen una referencia interna líquida, y es aquí donde juega un papel importante la membrana sensora ya que separa físicamente la solución interna de la externa.

En el año 1971 *Cattrall y Freiser* [58] construyeron un electrodo basado en un hilo de platino que, recubierto con una membrana de PVC, sustituía la referencia interna líquida y actuaba de soporte conductor. A este tipo de electrodos se les denominó electrodos de hilo recubierto (*CWE, coated-*

wire electrodes). Estos trabajos se iniciaron para conseguir configuraciones más robustas para los electrodos mediante la eliminación de la solución interna líquida. En este sentido se desarrollaron toda una serie de electrodos con contacto interno sólido y fue entonces cuando surgieron los denominados “all-solid-state”.

A principios de los años 80, Lima y Machado [59] utilizaron una resina epoxi conductora con plata como soporte físico y conductor eléctrico de la membrana sensora. Entre nuestro grupo de investigación y estos autores se estableció una estrecha colaboración, fruto de la cual surgió en el GSB una línea de investigación dirigida a desarrollar ESIs con referencia interna sólida para su posterior aplicación en sistemas dinámicos de flujo continuo [60].

Otro de los grandes avances en el campo de los ESIs surgió de la investigación destinada a obtener dispositivos miniaturizados, que permitiesen la fabricación masiva mediante técnicas de microfabricación y presentasen una alta compatibilidad para medidas *in vivo*. Es entonces cuando surgen los transistores de efecto de campo sensibles a iones (ISFETs) [61].

1.3.2.2 Medidas Potenciométricas

El funcionamiento de un ESI convencional se puede describir como media celda electroquímica constituida por una membrana encargada del reconocimiento selectivo, una disolución electrolítica interna y un electrodo de referencia interno [62]. Para poder realizar experimentalmente las medidas del potencial es necesario disponer de un segundo electrodo denominado electrodo de referencia. El electrodo de referencia externo estará sumergido en la misma disolución que el ESI. En la Figura 1.4 se presenta el montaje experimental empleado.

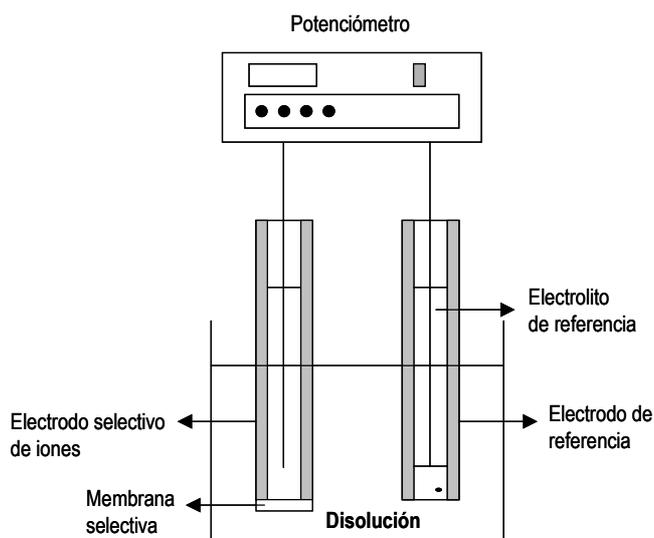


Figura 1.4: Montaje experimental para realizar las medidas de potencial utilizando un ESI.

En los ESIs, la membrana es responsable tanto del reconocimiento selectivo como de la transformación del potencial generado en una señal eléctrica medible, es decir el receptor y el transductor están integrados en un único elemento.

El sistema mostrado en la Figura 1.4 actúa como una pila, de forma que al sumergir los dos electrodos en la disolución problema se establecerá un flujo momentáneo de iones en la interfase existente entre la membrana selectiva y la disolución de trabajo, produciéndose una diferencia de potencial, cuya magnitud depende de la cantidad de analito presente en la disolución.

La diferencia de potencial medida es la suma de tres contribuciones, en primer lugar la interacción entre la membrana sensora y el ion de interés, en segundo lugar la interacción que se origina entre el elemento de referencia y el medio donde está insertado, proporcionando un potencial constante si la composición del medio de referencia y la temperatura no varían y en tercer y último lugar la denominada unión líquida, que se origina entre la disolución problema y la disolución interna del electrodo de referencia. Los clásicos electrodos de referencia empleados en potenciometría, calomelanos y Ag/AgCl fijan su potencial utilizando una disolución de cloruro de actividad constante. Frecuentemente es necesario el uso de una segunda disolución de electrolito que se interpone, mediante un puente salino, entre esta disolución interna de referencia y la muestra, con la finalidad de evitar la interacción entre ambas. La unión líquida entre el electrolito y la muestra se realiza normalmente mediante un diafragma poroso (puente salino). Esta unión líquida representa una interfase donde un electrolito se difunde en el otro, siendo la causa del surgimiento de un potencial eléctrico, que contribuye al potencial de la celda, denominado potencial de unión líquida (E_j). Esta diferencia de potencial suele ser muy pequeña y normalmente es de magnitud desconocida.

Por otra parte, debido a que el potencial de interfase interno y el potencial del electrodo de referencia interno son constantes, la medida del potencial que se genera en la celda electroquímica, representará únicamente el cambio de potencial que se produce a través de la superficie de la membrana del ESI, obteniéndose de esta forma información de la concentración del analito en la muestra.

Como hemos mencionado anteriormente el fundamento teórico del funcionamiento de los ESIs está relacionado con la ecuación de Nernst (1-1), en la situación teórica de ausencia de iones interferentes.

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i] \quad (1-1)$$

Esta ecuación relaciona cuantitativamente el potencial del electrodo y la actividad del ion, E^0 se denomina potencial estándar del electrodo y es el potencial cuando la actividad de la sustancia electro activa es la unidad. Este es un parámetro importante para la caracterización electroquímica

de un sistema. El término (RT/F) incluye R , la constante de los gases $8.134 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; T , la temperatura absoluta; y F , la constante de Faraday $9.6487\cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$. A 25°C el valor del término RT/F es de 59.16 mV (valor que incluye el factor de conversión del logaritmo neperiano a decimal). Este término se denomina, de forma general, coeficiente de respuesta de potencial. También se denomina pendiente de respuesta o pendiente Nernstiana ya que, gráficamente, es equivalente a la variación del potencial del electrodo provocado por la variación de una década de magnitud en la actividad de los iones monovalentes. La carga o transferencia de carga que participa en la reacción del electrodo se describe mediante el término z . Por tanto para iones divalentes la pendiente de Nernst es la mitad del valor obtenido para iones monovalentes. Así cuánto más grande es el valor de z , menos sensible es el electrodo a los cambios de actividad iónica.

En presencia de iones interferentes, la ecuación de Nernst es sustituida por la expresión derivada por Nikolsky-Eisenman (1-2):

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum K_{i,j}^{\text{pot}} (a_j)^{z_i/z_j} \right] \quad (1-2)$$

donde a_i es la actividad de la especie iónica i (ion principal); a_j es la actividad del ion interferente; $K_{i,j}^{\text{pot}}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrico del electrodo de la especie i en relación con la especie j ; z_i y z_j son las cargas de la especie i y j respectivamente.

El potencial del electrodo varía con los cambios de actividad iónica y no con la concentración. Esta característica adquiere una importante relevancia en muchos estudios, tanto teóricos como aplicados, en los cuales se necesita conocer la actividad de los iones. La relación del potencial con la actividad iónica es semi-logarítmica, lo cual permite determinar la cantidad de una especie iónica en un amplio intervalo de actividades manteniendo la misma precisión ya sea en disoluciones concentradas como diluidas.

1.3.2.3 Electrodo de portador móvil neutro.

Los ESIs basados en membranas líquidas de portador móvil neutro, forman parte de los sensores de estado sólido de naturaleza potenciométrica. Su respuesta se fundamenta en la ecuación de Nernst [63], que describe el cambio de potencial, a corriente nula, originado por la variación de la actividad, en la disolución de trabajo, de una especie iónica, a la cual es selectiva.

La membrana constituye una fase orgánica que actúa de barrera permeoselectiva y está constituida básicamente por tres componentes: el portador neutro o ionóforo, el disolvente mediador o plastificante y la matriz.

El más importante de ellos es el ionóforo, que es el responsable de la respuesta. Este compuesto tiene la capacidad de extraer selectivamente iones desde la disolución acuosa hacia la fase

membrana. Generalmente se emplean moléculas altamente lipofílicas, ya que de esta forma se evitará la exudación de este componente de la fase de la membrana, hecho que si ocurriese provocaría pérdidas de las características de respuesta de los electrodos [64].

El disolvente mediador y la matriz, que suele ser de naturaleza polimérica, también juegan un papel importante en las propiedades de la membrana. La selección del disolvente mediador o plastificante constituye una etapa importante en la preparación de ésta.

El plastificante debe de reunir una serie de requisitos que lo convierten en disolvente con utilidad práctica para membranas líquidas [65]. Debe ser estable e inerte químicamente, tener una viscosidad y una constante dieléctrica adecuadas, presentar propiedades solubilizantes para el ionóforo y demás componentes de la membrana, además de tener una lipofílicidad adecuada y una baja toxicidad. La constante dieléctrica del plastificante es una propiedad importante a tener en cuenta en electrodos selectivos a iones. En la Tabla 1.4 se muestran las diferentes familias de plastificantes comúnmente utilizados y el valor de la constante dieléctrica (ϵ_r) para cada caso.

PLASTIFICANTES	ϵ_r
Adipatos	~ 4
Sebacatos	~ 4
Ftalatos	~ 4
Nitroaromáticos	~ 24
Carbonatos	~ 65

Tabla 1.4: Constantes dieléctricas en los plastificantes más comunes.

En la literatura se recomienda que si se pretende seleccionar iones divalentes sobre monovalentes, se escogen plastificantes de elevada constante dieléctrica y, por el contrario, un material con baja constante dieléctrica es aconsejable cuando lo que se desea es lograr selectividad a iones monovalentes en frente de divalentes [65]. Las membranas selectivas a iones son comúnmente fabricadas con aproximadamente un 62 % de este componente. Algunos estudios han demostrado que las características del electrodo se deterioran al disminuir el contenido del plastificante en la fase de la membrana [66].

La matriz, que constituye otro elemento clave en la membrana, ha sido ampliamente estudiada y se han ensayado una gran variedad de compuestos como son: poliuretano, epoxi, silicona, cloruro de polivinilo (PVC), etc [67-69]. De todos ellos, la matriz más popular y la que mejor se adapta a los requerimientos exigidos es el PVC, el cual constituye un soporte del portador, caracterizado por una elevada estabilidad mecánica y química y por una baja resistencia eléctrica. El contenido típico de PVC es alrededor de un 34 % relativo al peso total de la membrana.

Como resultado de estudios recientes se ha aceptado que en las membranas de PVC existen una serie de impurezas aniónicas inherentes al PVC [70,71]. Estas impurezas generan

permeoselectividad a cationes en membranas libres de ionóforos. Su presencia puede tener una influencia importante en el correcto funcionamiento de los ESIs.

Aparte de los componentes básicos de la membrana descritos, en algunas ocasiones están presentes otros elementos considerados aditivos como son: centros aniónicos lipofílicos y sales altamente lipofílicas. Las sales alcalinas con aniones lipofílicos poseen gran importancia en ESIs de portador móvil neutro para cationes, ya que en algunas ocasiones la incorporación de estos centros móviles en la membrana ha resultado beneficiosa en muchos aspectos. El aditivo reduce o elimina las interferencias causadas por aniones lipofílicos [72], produciendo cambios significativos en la selectividad [73-75]. Adicionalmente disminuyen la resistencia eléctrica de la membrana, además de reducir el tiempo de respuesta de las mismas [76]. El tetrafenilborato de sodio o su análogo más lipofílico el tetrakis-p-clorofenilborato de potasio (KTPCIPB) son las dos sales más comúnmente utilizadas.

La introducción de aditivos iónicos a la membrana basada en portadores neutros es una nueva manera de optimizar las características de selectividad. El aditivo KTPCIPB es una sal lipofílica que introduce sitios aniónicos permanentes dentro de la fase de la membrana, lo cual tiene un efecto decisivo en la extracción del catión desde la disolución hacia la fase de la membrana.

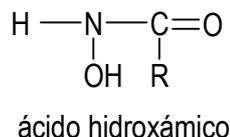
1.3.3 Electroodos selectivos a ion plomo. Revisión bibliográfica

Dado su fuerte impacto ambiental, el desarrollo de electrodos selectivos al ion plomo ha despertado un gran interés en los últimos años. El objetivo prioritario es la obtención de sensores que proporcionen bajos límites de detección y que permitan la determinación de este elemento a un nivel de concentración por debajo de $1.2 \cdot 10^{-7}$ M (25 ppb) que es el nivel máximo permitido en aguas superficiales. Otra característica deseable es que el material activo escogido para el reconocimiento selectivo reduzca al mínimo las interferencias causadas por metales alcalinos, alcalinos térreos y metales de transición, teniendo en cuenta que es muy frecuente encontrar estos metales en muestras medioambientales.

Muchos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos han sido utilizados como materiales electroactivos en ESIs [77]. Los diferentes estudios descritos en la bibliografía han intentado abarcar desde los electrodos de estado sólido con membrana cristalina, hasta los recientes sensores basados en membranas poliméricas de PVC.

Los sulfuros, óxidos, seleniuros y otras sales de plomo combinadas con sulfuro de plata han sido utilizados como fase activa en la preparación de electrodos cristalinos de membrana homogénea [78-84]. Para este tipo de electrodos, otros cationes como por ejemplo Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} y Ag^{+} ocasionan una seria interferencia, debido a que también forman sales insolubles con el S^{2-} . En cambio, la influencia de los metales alcalinos y alcalinos térreos es despreciable.

Varios estudios han demostrado que el ácido hidroxámico forma complejos muy estables con los iones metálicos [85,86].

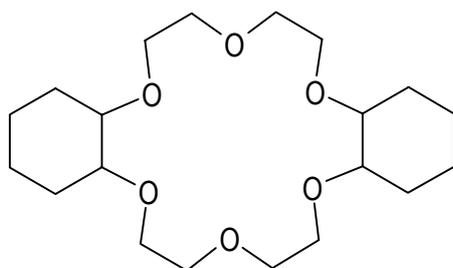


Su uso ha sido extensamente demostrado en procesos de extracción, purificación y separación de iones metálicos [87]. Recientemente se ha evaluado su uso como ionóforo catiónico en electrodos selectivos a iones. Este compuesto no es soluble en muchos compuestos orgánicos y por ello para la preparación de la membrana sensora se hace uso de una matriz de goma de silicona que actúa de soporte del ácido polihidroxámico en una membrana heterogénea. Los resultados obtenidos con este material no son nada favorables desde el punto de vista de la interferencia causada por otros iones metálicos en la determinación del ion plomo. El Fe^{3+} provoca envenenamiento del electrodo y el Ni^{2+} y el Hg^{2+} constituyen serias interferencias. Otros iones como el Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} presentan una interferencia mínima.

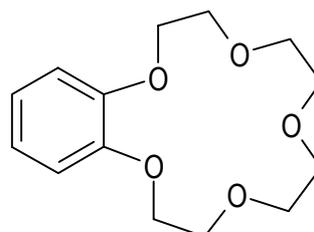
Recientemente se ha descrito el uso del ácido difenilmetil-N-fenilhidroxámico como ionóforo de Pb^{2+} , suministrando una alta selectividad al ion Pb^{2+} y una pendiente de 28 mV/dec.

Durante los últimos años y hasta la actualidad, el interés por el desarrollo de electrodos de membrana polimérica ha aumentado considerablemente [88,89]. Este interés se deriva de los magníficos resultados obtenidos con la introducción de la valinomicina como ionóforo de potasio [90]. Desde entonces muchas investigaciones han estado dirigidas a la preparación de portadores moleculares que sean eléctricamente neutros, posean cierto carácter lipofílico y tengan capacidad para formar un enlace selectivo y reversible con diferentes iones metálicos [88].

Los éteres corona fueron una de las primeras familias de compuestos exploradas para su aplicación en el campo de los ESIs de metales. Estos compuestos han demostrado ser materiales altamente aconsejables para el desarrollo de sensores de iones metálicos por su selectividad específica y su poder extractante [91].



diciclohexil-18-corona-6

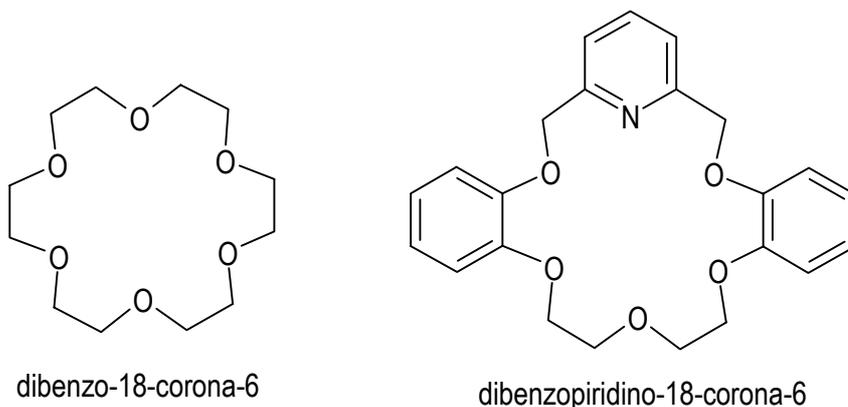


benzo-15-corona-5

El empleo de los éteres corona, en membranas selectivas a iones, estaba limitado a metales alcalinos y alcalinotérreos [92-94] existiendo pocos estudios para otros iones metálicos [95]. La utilización de los éteres 15-corona-5 como ionóforos en ESIs de plomo aparece detallado en trabajos de *Sheen y Shih* [96]. El benzo 15-corona-5 había sido utilizado solamente como ligando complejante de metales alcalinos, pero no había sido explorado hasta entonces el uso de éste como fase electroactiva en medidas de la actividad de un metal de transición. Los sensores basados en este éter corona presentaron una alta selectividad hacia el ion plomo, siendo sus características de respuesta comparables, y en muchos aspectos superiores, a otros sensores descritos en la literatura. No obstante, la interferencia provocada por los metales alcalinos se considera importante teniendo en cuenta su presencia habitual en muestras medioambientales.

Estudios posteriores propusieron la posibilidad de sustituir varios de los átomos de oxígeno de la cavidad macrocíclica del éter corona, por átomos de azufre o de nitrógeno, aumentando de esta forma la afinidad por metales de transición y así conseguir portadores adecuados para ser usados como ionóforos en ESIs de metales pesados [97-99].

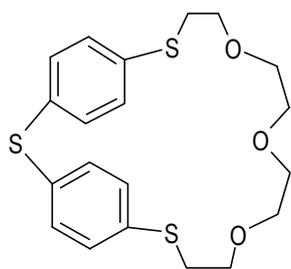
Es entonces cuando se hacen estudios con el éter dibenzo-18-corona-6 y sus derivados [100]. En 1987 *Novikov y colaboradores* [101] utilizaron el éter dibenzopiridino-18-corona-6 para la preparación de electrodos selectivos a plomo. Los electrodos basados en este ionóforo presentaron bajos límites de detección (10^{-6} M) y una alta selectividad en presencia de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^{+} , NH_4^{+} y Ag^{+} . Se demostró que el Cd^{2+} y el Cu^{2+} no constituían una alta interferencia como sucedía en los electrodos de membrana homogénea.



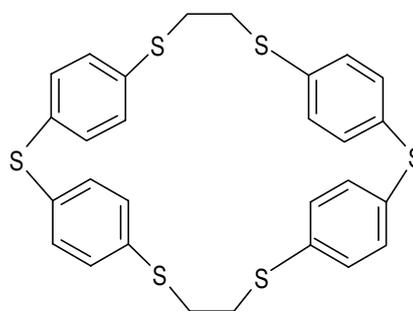
Como es conocido, el átomo de azufre coordina preferentemente con metales de transición formando complejos, generalmente estables. Varios compuestos organosulfurados han sido examinados como ESIs de cobre, demostrando ser buenos materiales sensores para este elemento [102, 103]. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el cobre, se han estudiado ligandos con átomos de azufre dadores en el desarrollo de materiales sensores a ion plomo. La presencia del átomo de azufre sería ventajosa en lo que se refiere a metales alcalinos y alcalinotérreos, ya que la coordinación preferente del Pb^{2+} superaría a estos metales, pero en lo que respecta a

metales de transición esto sería una limitación ya que en algunos casos la posibilidad de coordinación es muy similar.

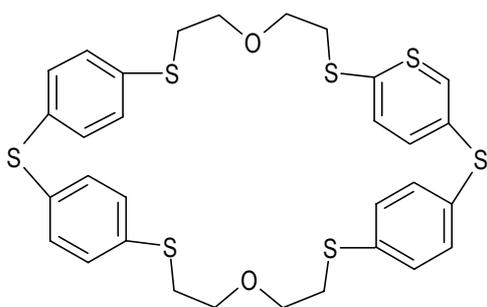
Es por ello que se ha explorado el uso de los tioéteres corona como ligandos en electrodos de membrana líquida, destinados a la determinación de plomo. En este sentido se han estudiado una serie de compuestos [104-108], que se caracterizan por una baja capacidad de protonación. De esta manera, los electrodos preparados con estos compuestos experimentarán una escasa variación del potencial con el pH del medio, pudiéndose trabajar en un amplio intervalo de pH. Los electrodos preparados utilizando derivados de los éteres del paraciclofeno, exhibieron, en general, una respuesta nernstiana en un intervalo entre 10^{-6} - 10^{-2} M, con una pendiente de 26.6 mV/dec., obteniéndose límites de detección del orden de 10^{-7} M. En cuanto a la influencia de especies interferentes podemos destacar la preferencia de estos compuestos por el ion plomo en presencia de otros cationes divalentes, exceptuando al Cu^{2+} , el cual causa una fuerte interferencia.



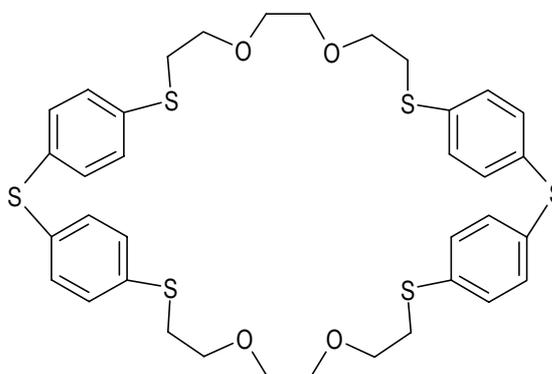
4,7,10-trioxa-1,13,18-tritio[13.1]paraciclofeno



1,4,9,17,22-hexatio[1.4.1.4]paraciclofeno



4,20-dioxa-1,7,12,17,23,28-hexatio[7.1.7.1]paraciclofeno

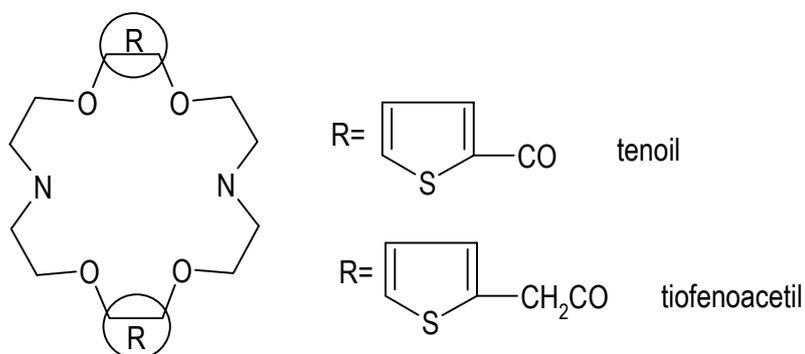


1,10,15,20,29,34-hexatio-4,7,23,26-tetraoxaparaciclofeno

Se ha demostrado que electrodos basados en membranas que contienen tio o azo sustituyentes con anillos bencénicos poseen una excelente selectividad al ion Pb^{2+} sobre otros iones metálicos de doble carga tales como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+} .

Los estudios realizados con los compuestos azo éteres corona han demostrado que sus propiedades complejantes permiten utilizarlos en ESIs de metales pesados. Estos compuestos habían sido empleados en reacciones de transferencia de fases y también en transporte de

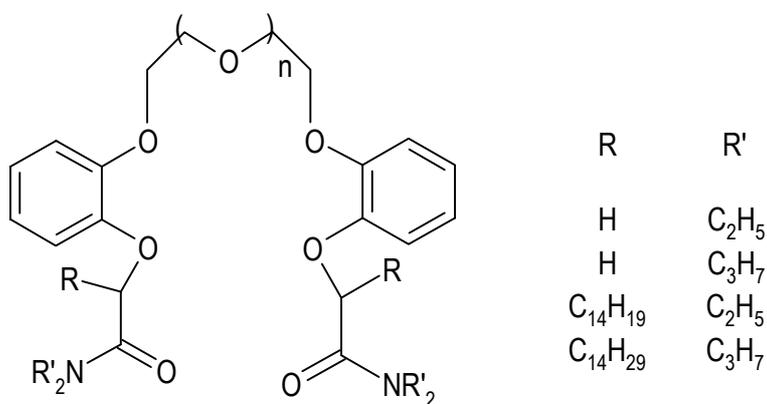
cationes a través de membranas [109,110]. Las investigaciones realizadas han llevado a la incorporación en estos compuestos de grupos ditenoil y grupos ditiofenoacetil, estudiándose estos derivados como posibles ionóforos en ESIs de plomo.



derivados de los azo éteres corona

Los derivados del éter ditiofenoacetildiazocorona obtenidos presentan una respuesta nernstiana hacia el plomo, suministrando pendientes de alrededor de 29 mV/déc. Los electrodos preparados con este compuesto exhibieron una rápida respuesta, alta sensibilidad y selectividad hacia plomo respecto a otros iones, aunque hay que considerar que iones como el Hg^{2+} y la Ag^+ interfieren seriamente. La capacidad de estos ionóforos de coordinar con el plomo se debe a dos factores: el tamaño de la cavidad y la presencia de ligandos blandos (N) en la cavidad y átomos de azufre en las caras. Los resultados obtenidos con estos derivados son comparables a otros descritos en la literatura consultada.

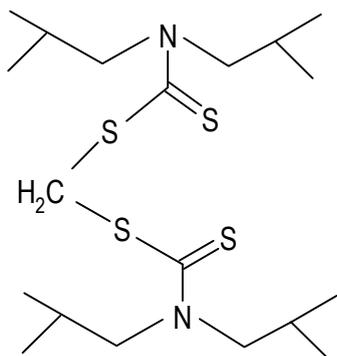
Recientemente, se han utilizado en ESIs de plomo [111], derivados del ácido dicarboxílico dibenzopoliéter acíclico. Se han diseñado una gran variedad de diamidas de dibenzopoliéteres acíclicos para ser usadas como portadores neutros en electrodos selectivos de plomo.



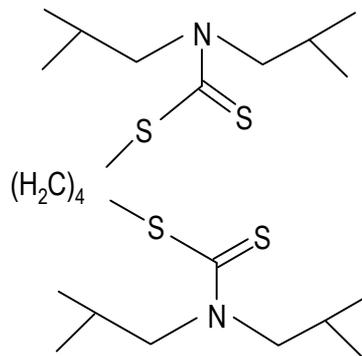
diamidas de dibenzopoliéteres acíclicos

Estos ionóforos han presentado unas excelentes características de respuesta, con una sensibilidad de 28 mV/déc. Se han obtenido coeficientes de selectividad elevados sobre metales pesados, metales alcalinos y alcalinotérreos y lo más destacable es la alta selectividad al plomo frente al Cu^{2+} , Fe^{2+} y Ni^{2+} .

El metil bis-diisobutilditiocarbamato y su análogo tetrametil bis-diisobutilditiocarbamato también han sido estudiados como ionoforos de plomo [112].



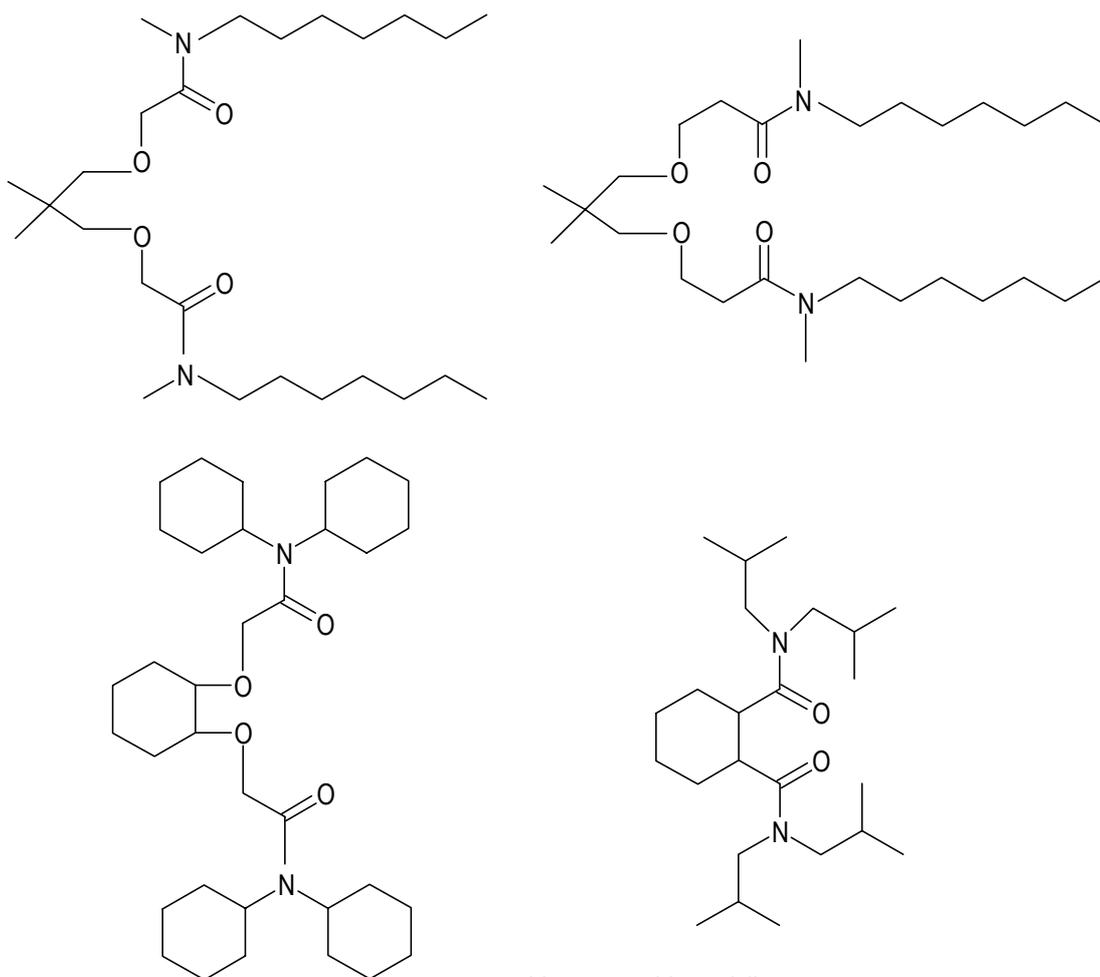
metil bis-diisobutilditiocarbamato



tetrametil bis-diisobutilditiocarbamato

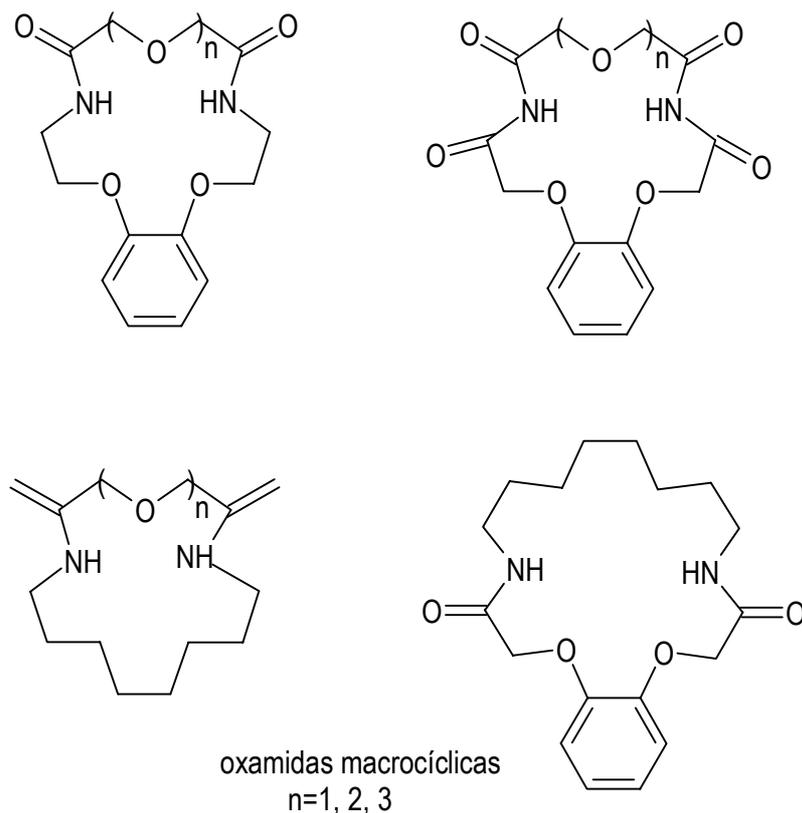
Estos dos compuestos se diferencian solamente en el tamaño de la cavidad que sostiene los cuatro átomos de azufre lo cual repercute en la fuerza del enlace con el elemento metálico. Las membranas de PVC construidas con estos ionóforos muestran una respuesta Nernstiana de 28 mV/déc aproximadamente, en un intervalo de concentraciones comprendido entre 10^{-6} y 10^{-2} M. Se obtienen excelentes coeficientes de selectividad respecto a metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, excepto para el Cu^{2+} , lo cual indica que los cuatro átomos de azufre pueden formar complejo fácilmente con este ion. Además es importante comentar que los electrodos basados en estos ionóforos se envenenan en presencia de Ag^+ y Hg^{2+} .

También se han utilizado, en electrodos de membrana polimérica, un grupo de amidas y oxamidas acíclicas [113], como potenciales ionóforos sensibles al ion plomo.



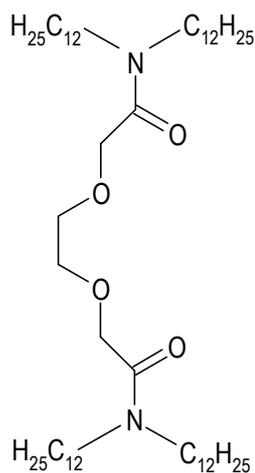
Se han obtenido resultados muy favorables en cuanto a sensibilidad, constantes de selectividad y tiempos de vida. La sensibilidad es de 34 mV/déc y los coeficientes de selectividad para todos los iones ensayados son inferiores a -1.5 , exceptuando a la Ag^+ y al H^+ .

Se ha intentado utilizar oxamidas macrocíclicas [114] como ionóforos de ion plomo, tomando como base los resultados obtenidos con las oxamidas acíclicas y considerando que cambios en la estructura de la oxamida lineal a oxamida macrocíclica pudieran aumentar las propiedades complejantes. Se ha estudiado la influencia que ejerce la estructura del ligando, el número y distribución de los átomos de oxígeno, así como el tamaño de la cavidad del macrociclo sobre la selectividad, observándose una preferencia diferenciada al plomo frente a otros cationes monovalentes y divalentes. El análisis de interferencias realizado demuestra que estos ionóforos ofrecen resultados superiores a los obtenidos con los electrodos comerciales basados en $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$ con respecto a Ag^+ , Cu^{2+} y Cd^{2+} . En cambio, los resultados empeoran cuando se trata de metales alcalinos.

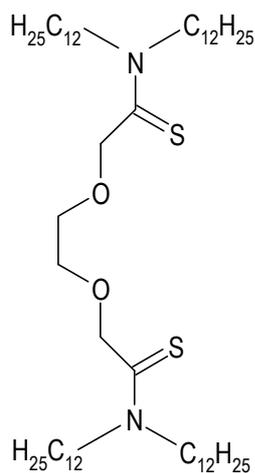


Desde hace ya algunos años se vienen utilizando las amidas [115] y ditionamidas [116], en la preparación de sensores con transducción potenciométrica u óptica [117,118], obteniéndose excelentes resultados con ambas familias.

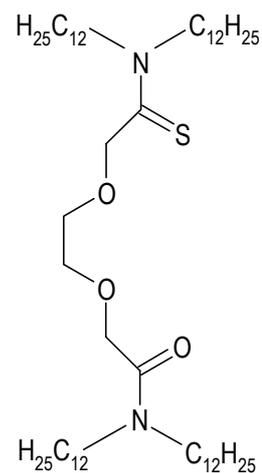
La utilización de la ditionamida (ETH 5435) ha resultado aconsejable para la determinación de Pb^{2+} en muestras medioambientales, obteniéndose mejores resultados que con las diamidas (ETH 5428). Los resultados de selectividad respecto a metales alcalinos y alcalinotérreos mejoran considerablemente con la incorporación de átomos de azufre en la molécula, interfiriendo solamente el Cd^{2+} , Ag^+ y ligeramente el Cu^{2+} . La interferencia del Cd^{2+} no se considera importante si se tiene en cuenta que en el campo medioambiental la presencia de ambos iones tóxicos puede ser detectada simultáneamente. Los iones Ag^+ y Cu^{2+} presentan una fuerte interacción con el iónforo y pueden producir efecto memoria en la membrana sensora.



ETH 5428



ETH 5435



ETH 5493

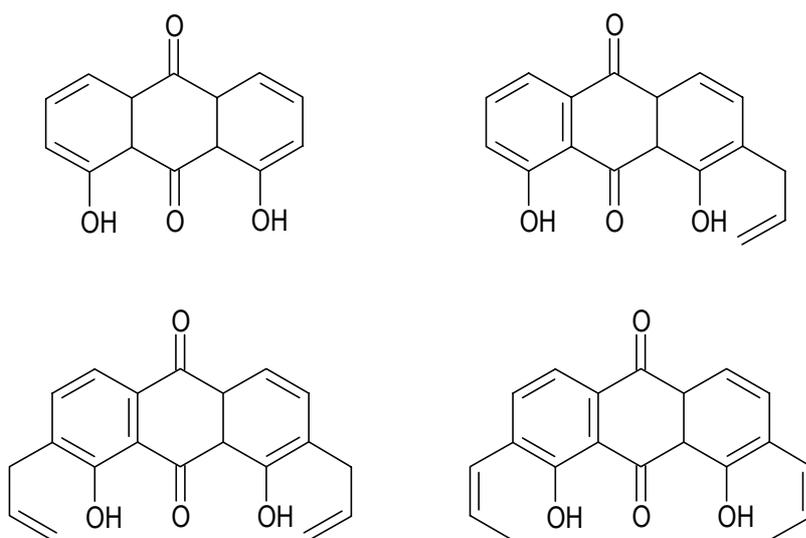
amidas y ditionamidas

Con el objetivo de reducir el efecto de estos iones interferentes se propuso la utilización de un nuevo ionóforo, el ETH 5493 [120], preparado solamente con un grupo tio y el otro reemplazado por un grupo amino. Este compuesto fue caracterizado en sensores ópticos, encontrándose que el mismo no presenta interferencias de Ag^+ y Hg^{2+} , frente a lo que ocurre con la ditionamida. El intervalo de trabajo del óptodo fue de 10^{-7} - 10^{-2} M a $\text{pH}=5$ y se obtuvo un límite de detección de 10^{-6} M.

En un reciente estudio se ha utilizado el ionóforo ETH 5435 (N, N, N', N'-tetradecildioxaoctanoditionamida) para demostrar que los típicos límites de detección (10^{-6} M) pueden reducirse permitiendo realizar mediciones por debajo del rango picomolar [120]. Esto ha sido posible utilizando una disolución del agente complejante EDTA para reducir la actividad del ion primario en el electrolito interno del ESI. Esta disolución también contiene una alta concentración de un ion interferente, el cual reemplaza parcialmente los iones Pb^{2+} desde la cara de referencia de la membrana. Esto genera un gradiente de concentración de ion primario hacia la membrana disminuyendo los límites de detección y alcanzándose un incremento de la selectividad con una importante discriminación de iones interferentes.

También se han desarrollado ISFETs basados en membranas fotocurables [121]. Para estos propósitos se han utilizado derivados de las dioxdiamidas y ditionamidas, mostrando buena selectividad sobre metales alcalinos y de transición. Las limitaciones en el uso de los ISFETs utilizando membranas de PVC, en ocasiones, se deben a la pobre adhesión de la membrana sensora en la puerta del ISFETs, además se pueden presentar problemas con el transistor y durante el encapsulado.

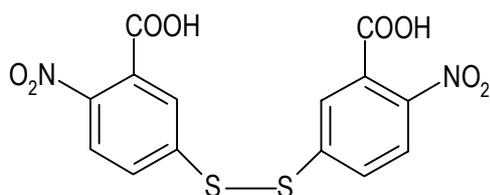
Recientemente se han estudiado compuestos derivados de la 9,10-antraquinona [122] y se ha analizado la capacidad que tienen estos para ser utilizados como portadores en electrodos basados en membranas de PVC. Los resultados que se han obtenido sugieren que los electrodos basados en el derivado 1,8-dihidroxi-2,7-bis(prop-2'-2-enil)-9,10 antraquinona exhiben una respuesta nernstiana al ion Pb^{2+} en un intervalo de concentraciones de 10^{-6} - $10^{-2}M$, siendo la pendiente de 29 mV/déc. Estos electrodos presentaron un tiempo de respuesta rápido (30 s) y el tiempo de vida de la membrana es superior a 4 meses sin observarse ninguna desviación respecto a las características de respuesta iniciales.



derivados de la 9, 10 antraquinona

En cuanto a la influencia de otras especies en la determinación del ion de interés, obtenemos que tanto metales pesados, como metales alcalinos y alcalinotérreos no causan distorsión en el funcionamiento del ESI de plomo, destacándose la selectividad a Pb^{2+} sobre Cu^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , iones que aparecen descritos como serias interferencias en electrodos cristalinos basados en membranas homogéneas y en muchos ESI de membrana polimérica.

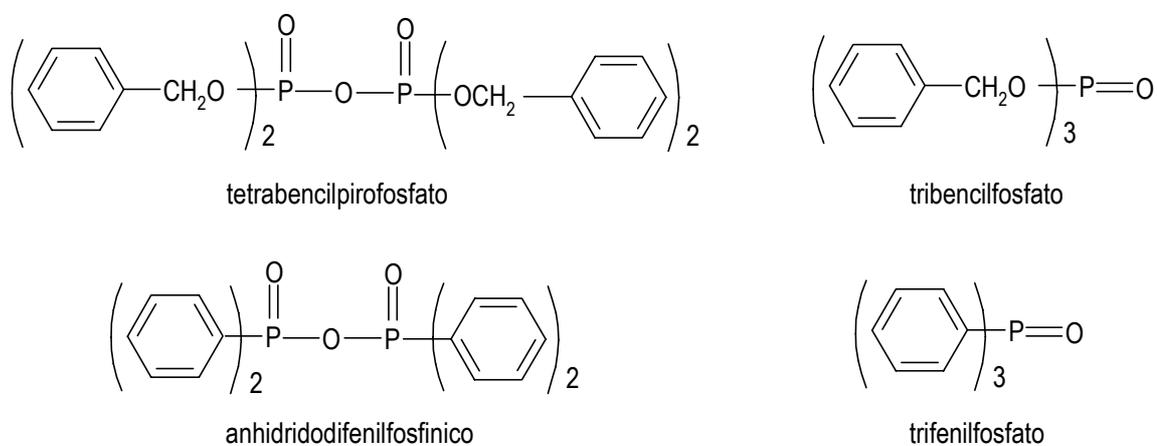
Otro de los compuestos que se le ha prestado atención para ser utilizado en electrodos de membrana polimérica, es el ácido 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzoico [123], teniendo en cuenta la capacidad que tiene el átomo de azufre dador de coordinar con metales de transición.



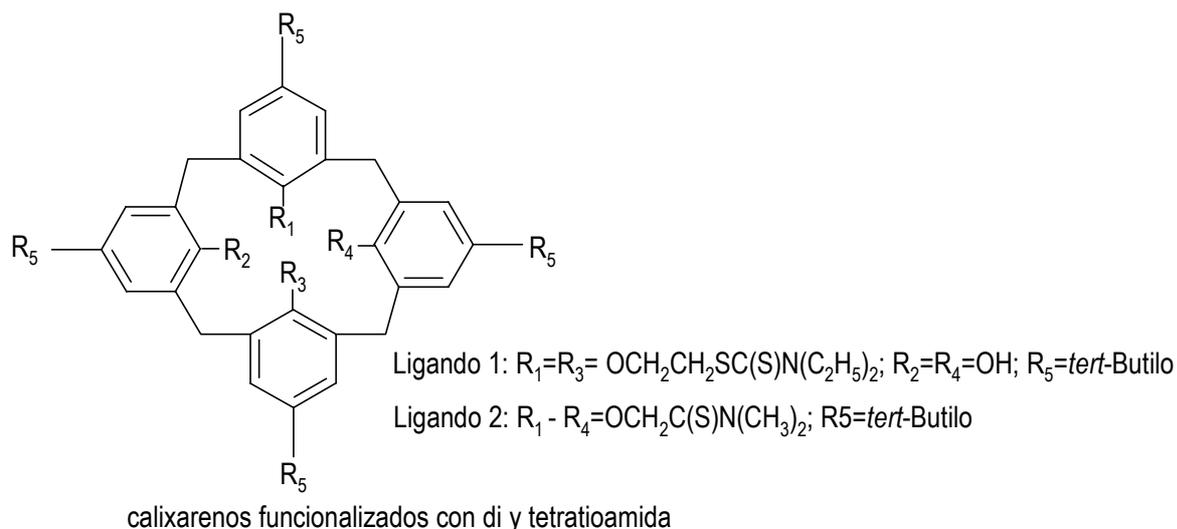
ácido 5, 5'-ditiobis(nitrobenzoico)

Los resultados que se obtienen utilizando este compuesto como ionóforo son favorables en todos los aspectos: se obtiene un intervalo de respuesta lineal entre 10^{-6} - 10^{-2} M, con una pendiente de 29 mV/déc, límites de detección del orden de los 0.3 ppm y se observa que el potencial se mantiene constante en un amplio intervalo de pH (2-7). Al evaluar la respuesta del electrodo en presencia de otros iones, se observa que los metales alcalinos y alcalinotérreos no afectan la respuesta del ion plomo. Además, se obtiene que metales como la Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} no causan interferencia en la determinación del ion plomo.

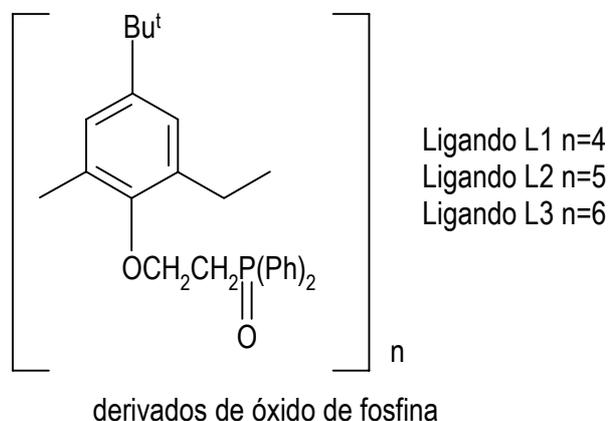
El uso de compuestos organofosforados tales como dialquil o diarilfosfato ésteres en electrodos selectivos a Ca^{2+} [77] ha sugerido la posibilidad de utilizar estos compuestos para discriminar metales pesados. Es por ello que se ha explorado el uso de compuestos que contengan uno o dos grupos fosforilo ($P=O$) en la molécula. Se ha encontrado que aquellos compuestos que presentan dos grupos fosforilos responden al ion Pb^{2+} con más sensibilidad y selectividad que aquellos que tan solo poseen un grupo funcional. El tetrabencilpirofosfato ha demostrado una excelente respuesta a Pb^{2+} y apenas presenta influencia de especies interferentes. Los electrodos preparados con este compuesto exhibieron una respuesta nernstiana a Pb^{2+} en el intervalo de concentraciones comprendido entre 10^{-5} - 10^{-2} con una pendiente de 28.7 mV/dec., y un límite de detección de $3 \cdot 10^{-6}$ M.



Otros ligandos usados como portadores neutros en ESIs de Pb^{2+} han sido los calix[4]arenos [125,126]. Se examinó la posibilidad de utilizar calix[4]arenos funcionalizados con di y tetratioamidas como ionóforos en electrodos selectivos al ion plomo [127]. Los electrodos que contenían calix[4]areno funcionalizado con tetratioamida (ligando 2 en la figura) fueron caracterizados en sensores tipo CHEMFETs y los mismos mostraron una excelente selectividad ($-\log K^{pot}_{Pb,j} > 3$) frente a metales alcalinos y Cu^{2+} , Zn^{2+} , y Cd^{2+} . La alta selectividad frente al Cu^{2+} es un hecho sorprendente, ya que como es conocido los grupos tioles tienen una gran afinidad por este ion [128].



Se han utilizado una serie de calixarenos derivados de óxidos de fosfinas con excelentes características de respuesta al ion Pb^{2+} . Estos ligandos eran conocidos como agentes complejantes de lantanidos, pero su capacidad complejante con metales de transición e iones del grupo I y II apenas había sido explorado. La extrema estabilidad de estos compuestos, además de su interesante patrón de selectividad los convierten en compuestos adecuados para ser usados en electrodos de membrana polimérica.

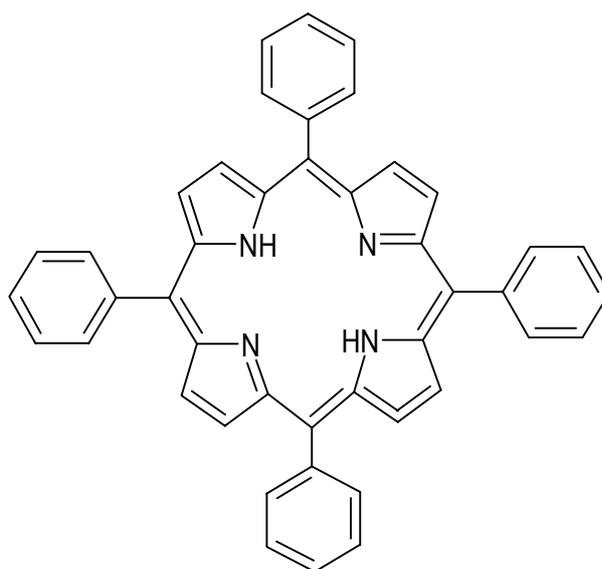


En un estudio reciente se ha descrito la complejación selectiva de un grupo de calixarenos de óxidos de fosfina [129] (particularmente el hexamero *p-tert*-butil calix[6]areno etilenoóxidifenilfosfina) para el ion Pb^{2+} a $\text{pH}>3$. Por debajo de este pH, se produce una fuerte interacción con los iones Hg^{2+} .

Con este estudio se llegó a la conclusión que la combinación del tamaño de la cavidad (número de unidades repetidas en el calixareno macrocíclico) y la presencia del ligando óxido de fosfina provoca una alta selectividad al ion Pb^{2+} . Los electrodos basados en este hexamero mostraron pendientes del orden de los 29 mV/dec., y un límite de detección de 10^{-6} M. Se encontró que el

tiempo de respuesta de los electrodos era inferior a los 10 segundos, pudiéndose trabajar con éstos en un intervalo de actividades comprendido entre $8 \cdot 10^{-7}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

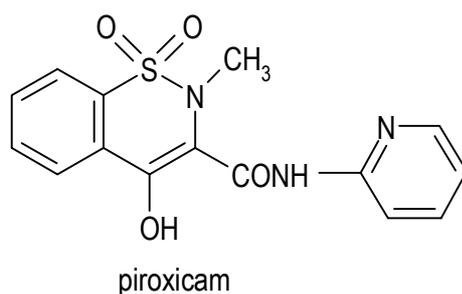
Otro de los trabajos publicado en la literatura describe por primera vez la utilización de las porfirinas como portadores neutros en la preparación de membranas selectivas a plomo [130]. Estos compuestos se caracterizan por sus excelentes propiedades complejantes y su rápida cinética de intercambio además, su escasa solubilidad en agua las hacen susceptibles para ser utilizadas en membranas poliméricas para cationes que posean un cierto carácter ácido como es el caso del ion Pb^{2+} .



tetrafenilporfirina

El sensor construido utilizando tetrafenilporfirina exhibe respuesta nernstiana en un amplio intervalo de concentraciones (10^{-5} - 10^{-2} M). El límite de detección que se obtuvo fue de $8.5 \cdot 10^{-6}$ M y el tiempo de respuesta de 15 segundos. Por otra parte el sensor puede ser usado durante tres meses sin que se observen divergencias en su comportamiento. Además los electrodos basados en este ionóforo poseen una alta selectividad frente a metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición.

Otro de los compuestos que también ha encontrado aplicación en electrodos selectivos al ion plomo, es el piroxicam (4-hidroxi-2-metil-N-2-piridil-2H-1,2-benzotiazina-3-carboxiamida-1,1-dioxido) [131]. La estructura de este compuesto posibilita la formación de un complejo de tipo quelato con el metal, ya que la complejación tiene lugar por varios centros de coordinación presentes en la molécula (OH, carbonilo, el átomo de N de la cavidad), además puede intervenir el nitrógeno piridínico (-NH) o los grupos -CONH. Los resultados obtenidos con este ionóforo demuestran la preferente selectividad al plomo sobre otros iones metálicos (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+}). El intervalo dinámico de respuesta abarca desde 10^{-5} a 0.1 M con un límite de detección de $4 \cdot 10^{-6}$ M.



1.4 MONITORIZACIÓN AMBIENTAL Y SISTEMAS AUTOMÁTICOS DE ANÁLISIS

La monitorización se utiliza para obtener información analítica de sistemas en evolución como el medio ambiente. La monitorización ambiental (MA) no proporciona una solución a la degradación del medio ambiente, pero si representa una poderosa herramienta, capaz de proporcionar la información necesaria para una evaluación fiable del estado de éste y los cambios en curso. En general, el papel y las tareas asignadas a la monitorización se pueden desglosar en: 1) estimación de los niveles de calidad medioambiental de acuerdo con las regulaciones establecidas; 2) identificación de las principales fuentes de polución y los niveles de emisión, así como su impacto sobre el medio ambiente; 3) evaluación de los fenómenos y procesos que tiene lugar en la atmósfera, el agua y el suelo (transporte y descomposición de contaminantes, conversiones químicas, bioquímicas y fotoquímicas de los contaminantes en el medioambiente); 4) elucidación de las vías de transporte de los contaminantes; 5) determinación de los efectos de los contaminantes en el medio ambiente y en la salud humana (monitorización combinada con estudios ecotoxicológicos); y 6) determinación de los niveles basales y su evolución.

Dentro del campo de la Química Analítica, la monitorización ambiental (MA) está experimentando un crecimiento acelerado en paralelo a la evolución tecnológica de la sociedad actual. La MA habitualmente involucra tres etapas básicas, la primera de ellas es la toma de una muestra representativa del entorno, a continuación el pretratamiento de dicha muestra y por último la medida para identificar y cuantificar las especies presentes. Las muestras recogidas pueden ser analizadas directamente en el sitio donde han sido recogidas o ser trasladadas a laboratorios de análisis especializados.

En su aplicación más clásica, la MA se lleva a cabo mediante muestreos puntuales en zonas accesibles y el posterior análisis en un laboratorio equipado para ello. Todo esto conlleva que se alargue el tiempo de análisis y que se obtengan resultados de manera discontinua. No obstante, es ventajoso utilizar este procedimiento clásico por la posibilidad de determinar simultáneamente una amplia variedad de analitos. Las principales limitaciones de utilizar este abordaje clásico son la necesidad de conservación y transporte de las muestras, la complejidad en el tratamiento previo a

la medida, la sofisticación en la instrumentación y la necesidad de personal cualificado. Todo ello conlleva que sean procedimientos lentos, costosos y normalmente difíciles de automatizar.

Cuando es necesario realizar de forma rutinaria un gran número de mediciones y cuando la complejidad de la muestra no es un factor crítico, la monitorización automática puede reducir drásticamente tanto el tiempo de análisis, como el coste por muestra. Ejemplos de situaciones donde se desea obtener de forma inmediata y continua información incluyen la monitorización de especies extremadamente tóxicas, la detección de fugas en procesos críticos, la obtención de perfiles continuos o periódicos de tiempo-concentración, o la medida de parámetros analíticos en lugares inaccesibles.

La monitorización automática permite la detección de episodios puntuales de contaminación que pueden tener efectos nocivos inmediatos sobre los ecosistemas. Esta observación repetitiva y continuada facilita también el seguimiento de la polución de bajo nivel, donde el riesgo proviene de la asociación del tiempo elevado de exposición y procesos de bioacumulación de tóxicos. La acumulación gradual, durante largos períodos de tiempo, de ciertos compuestos tóxicos, como por ejemplo el plomo, tiene un fuerte impacto medioambiental, incluso a muy bajas concentraciones de éstos. Si la información pierde continuidad los resultados obtenidos con los sistemas de monitorización, solamente permiten evaluar el estado actual del medio ambiente, pero el factor de riesgo biótico será difícilmente evaluable.

Varias de las etapas del procedimiento analítico pueden ser automatizables en mayor o menor grado, lo cual ha dotado a la monitorización de nuevas características: medidas *in situ* e información en tiempo real, mayor robustez, análisis simultáneos, etc. Todo ello está contribuyendo de manera positiva a la implantación de una filosofía alternativa que considera la monitorización como la rama de la Química Analítica, donde para la obtención de información se han de emplear dispositivos de medida totalmente automatizados, con un largo período de régimen operacional autónomo, capaces de proporcionar información sobre el analito investigado de una manera continua y en tiempo real o con un pequeño retardo. Estos dispositivos deben cumplir unos requisitos específicos como son: 1) elevada sensibilidad en la medida; 2) extracción de la información analítica de manera continua; 3) elevada resolución de resultados caracterizados por un corto tiempo de respuesta; 4) largos períodos de operación sin supervisión. Por otra parte estas características implican diversos requerimientos relativos a la instrumentación desde un punto de vista puramente técnico (autocalibración, autonomía, robustez).

Actualmente, los avances alcanzados en la microelectrónica y la informática han impulsado el desarrollo de metodologías automáticas de análisis, permitiendo el procesamiento de un elevado volumen de muestras tanto en el campo medioambiental como en el clínico o industrial.

Inicialmente los métodos automáticos de análisis tuvieron una mayor incidencia en el área clínica. La medicina actual requiere, para establecer los diagnósticos, el conocimiento de una gran cantidad

de parámetros clínicos en un número elevado de muestras. Es en este contexto que la automatización presenta una gran potencialidad para conseguir dicha información de forma rápida, minimizando el error y a un coste reducido.

En el campo medioambiental y debido a la creciente preocupación de la sociedad por su entorno, la automatización gana cada vez más terreno. La implementación de métodos automáticos de análisis va unida a la necesidad de sustituir operaciones manuales o medidas estáticas por procedimientos análogos, pero sin participación del analista, con el objetivo de mejorar la fiabilidad, rapidez y la consecuente disminución de los costes.

En ocasiones la complejidad de los procedimientos analíticos hace imposible la automatización de todas las etapas de un determinado proceso y es por ello que antes de realizar la etapa de medida es necesario proceder al tratamiento de la muestra, ya sea para diluir, separar las especies interferentes presentes o preconcentrar el analito en la muestra, etc. La necesidad inevitable de realizar todos estos tratamientos ha impulsado la investigación orientada a mejorar el proceso de manipulación y medida de las muestras con la finalidad de viabilizar la automatización del proceso de análisis en su conjunto.

Como ejemplos de sistemas automáticos dirigidos a controlar parámetros de interés medioambiental, podemos citar aquellos orientados al control de la calidad de las aguas de los ríos. Estos sistemas ofrecen información importante, permitiéndonos actuar frente a vertidos accidentales y seguir la evolución de la calidad de los recursos hídricos.

En esta dirección, las instituciones medioambientales españolas han desarrollado ambiciosos proyectos dirigidos a controlar la calidad de los recursos hídricos. Así, en el año 1993 se inició el programa SAICA (Sistema Automático de la Calidad de las Aguas) de ámbito estatal que depende del ministerio de medioambiente y que pretende monitorizar la calidad del agua de todas las cuencas hidrográficas del país. En paralelo, la Agencia Catalana del Agua, dependiente de la Generalitat de Catalunya, desarrolló un programa análogo para las cuencas internas de Catalunya denominado XACQA (Xarxa Automática de Control de la Qualitat de las Aigües). Ambos programas se caracterizan por el establecimiento de una red de estaciones automáticas de control en las cuencas de los principales ríos. Estas estaciones de alerta incorporan tanto sistemas de captación y tratamiento de la muestra como una serie de analizadores totalmente automatizados. Una vez que el analizador hace la medida de un parámetro determinado, el ordenador que tiene incorporado se encarga de la transmisión de los datos a través de una red de telefonía digital o satélite a los centros de control.

1.4.1 Análisis por Inyección en Flujo (FIA)

A lo largo de los años se han ido desarrollando una serie de procedimientos con la finalidad de automatizar el proceso de análisis. En este sentido es necesario destacar la introducción de la técnica de flujo continuo denominada Análisis por Inyección en Flujo (*FIA, Flow Injection Analysis*) propuesta por *Ruzicka y colaboradores* en el año 1975 [132].

El FIA constituye una importante innovación metodológica en el área de la Química Analítica. Su versatilidad ha permitido la automatización de muchos análisis de rutina, que anteriormente se realizaban en laboratorios de control analítico. La simplicidad de esta técnica, tanto conceptual, como operacional, ha permitido el desarrollo de sistemas simples y robustos que permiten el análisis de un gran número de muestras a un bajo coste, debido a la reducción de mano de obra y de consumo de reactivos. Esta técnica puede adaptarse con sencillez a cualquier tipo de necesidad sin que sea necesario realizar cambios técnicos importantes, además el investigador puede intervenir directamente en su funcionamiento, lo que permite su fácil optimización.

1.4.1.1 Fundamento de la técnica FIA

En los sistemas FIA, un volumen fijo de muestra es insertado en el seno de un líquido, denominado disolución portadora, que circula continuamente hacia el detector. De esta manera el detector leerá continuamente una propiedad físico-química, estableciendo una línea base (LB) que solo se verá modificada con el paso de la muestra. Este cambio en la propiedad física es lo que se relaciona con la información de tipo analítico.

El esquema simplificado de un sistema FIA se muestra en la Figura 1.5. El mismo comprende un sistema de propulsión, que se encarga de impulsar, a un determinado caudal, los diferentes fluidos hacia el detector; un sistema de inyección, que se utiliza para introducir periódicamente, de forma precisa y exacta, un pequeño volumen de muestra en el seno de la disolución portadora; un sistema de distribución o gestión de los líquidos, normalmente, tubos de teflón; y finalmente un sistema de detección. El paso de la muestra por el detector generará una señal transitoria, en forma de pico (ver Figura 1.5), y la altura de la misma (H) será proporcional a la cantidad de analito en la muestra. Introduciendo muestras de concentración de analito conocida se puede obtener una relación matemática entre la señal y la concentración (curva de calibración). El funcionamiento del sistema descrito se puede controlar de forma manual con el detector conectado a un registrador o bien a través de un ordenador, como en los sistemas actuales, hecho que mejora la capacidad de manipulación y la adquisición de los datos.

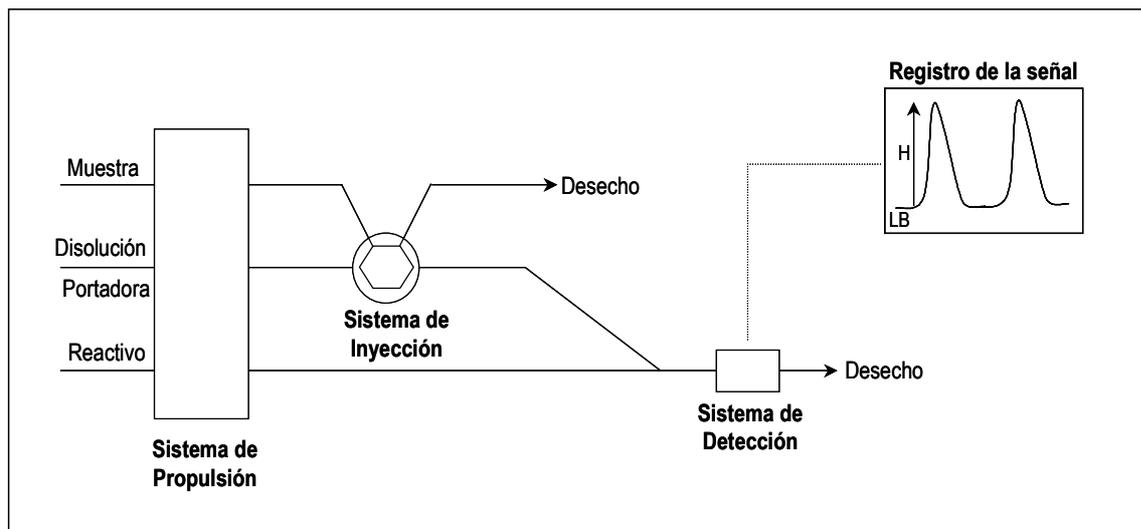


Figura 1.5: Diagrama esquemático de un sistema FIA y registro de la señal obtenida.

En estos sistemas, la muestra se mezcla con una disolución portadora, de manera que cuando llega al detector ha sufrido un cierto grado de dispersión (dilución), que se mantendrá constante siempre que no se modifiquen las condiciones experimentales como son, caudal, volumen de inyección, diámetro, longitud de los tubos, etc. En los sistemas FIA no es necesario que cuando la zona de muestra dispersada llegue al detector, se haya alcanzado el equilibrio químico de las reacciones entre la muestra y la disolución portadora o entre la muestra y un reactivo, ya que siempre las medidas se hacen en las mismas condiciones. Es por ello que podemos considerar que estamos en presencia de una medida cinética y no de una medida termodinámica.

Los detectores empleados hasta el momento en FIA incluyen casi todas las técnicas de medida existentes (ópticas, electroquímicas, etc.), pero el trabajo desarrollado en esta tesis se ha basado solamente en sistemas con detección electroquímica, específicamente detectores potenciométricos.

Los detectores electroquímicos son de gran utilidad en sistemas dinámicos de flujo continuo debido a su selectividad, sensibilidad y linealidad de respuesta en un amplio intervalo de concentraciones. La propia naturaleza de los procesos electroquímicos, que generalmente tienen lugar en la superficie sensora, los hace más atractivos y adecuados para la detección miniaturizada. Los detectores electroquímicos, son en general, sensibles, específicos y no destructivos.

La detección potenciométrica presenta una serie de ventajas como son: la simplicidad del dispositivo, la selectividad, la sensibilidad, la velocidad de respuesta y habitualmente implican una química relativamente simple. La conjugación de las ventajas de los sistemas de flujo y los sensores potenciométricos ha permitido minimizar los problemas existentes en la aplicación individual de ambas técnicas. La combinación de la potencimetría y la técnica FIA ha dado lugar a la técnica potenciométrica de flujo (FIP, *Flow Injection Potentiometry*). En ella se han empleado como elementos de detección tanto ESIs como ISFETs, aunque los primeros son los que han alcanzado un mayor grado de aplicación.

Uno de los requisitos que debe cumplir cualquier técnica de medida para poder ser utilizada en sistemas de flujo, es ofrecer una respuesta rápida. El tiempo total de respuesta es la suma del tiempo necesario para transportar la muestra desde el punto de inyección hasta la parte activa del detector y el tiempo de respuesta propio del detector. De este tiempo global más el tiempo de medida depende la frecuencia de análisis en sistemas FIA. Para incrementar la frecuencia es necesario seleccionar las condiciones experimentales de forma que el ancho del pico sea mínimo. La anchura del pico vendrá determinada por los diferentes procesos que afectan a la dispersión que sufre la muestra inyectada. Las principales fuentes de ensanchamiento del pico: son la dispersión en los tubos de conexión, el volumen efectivo del detector y la dinámica de respuesta del sensor. Una manera de reducir el ensanchamiento del pico, es aumentar el caudal, hacer cada vez más cortos y estrechos los tubos de conexión y reducir el volumen muerto del detector.

Los ESIs son considerados adecuados para las medidas en flujo debido a que la instrumentación y manipulación asociada a ellos es simple, la medida es selectiva, además de tener un intervalo lineal de trabajo amplio. Por otra parte las condiciones experimentales son fácilmente ajustables y frecuentemente solo se trata en mantener constantes la fuerza iónica y el pH del medio.

El uso de ESIs integrados en sistemas dinámicos de flujo ha supuesto una mejora sustancial de sus límites de determinación. Esto podría explicarse teniendo en cuenta que el flujo continuado de la disolución portadora asegura una mayor limpieza de la superficie de la membrana. Así mismo, la disminución del grosor de la capa de difusión adyacente a la membrana permite conseguir una mayor velocidad de respuesta. Otro aspecto importante a tener en cuenta es que el electrodo de referencia se sitúa después del electrodo indicador con lo cual la liberación de iones por parte del electrodo de referencia no provocará distorsión en la determinación.

Nuestro grupo de investigación ha alcanzado una amplia experiencia en el campo de los sensores potenciométricos, lo cual nos ha permitido el desarrollo de una tecnología propia de fabricación de estos dispositivos [133-135] que ha llevado al desarrollo de numerosas aplicaciones mediante sistemas FIP de tensoactivos aniónicos [136] y no iónicos [137], nitratos [138], amonio [139,140], plomo [142], fosfato [143], isocianurato [144], entre otros.

Uno de los inconvenientes más habituales cuando se trabaja con sistemas FIA y sensores potenciométricos es la aparición del potencial de corriente. Éste se produce debido a un fenómeno electrocinético que tiene lugar cuando una disolución fluye a través de un tubo, surgiendo entre los extremos de dicho tubo una diferencia de potencial. La magnitud de ésta dependerá de factores tales como: el caudal, el diámetro del tubo, la conductividad de la disolución, la distancia entre los extremos, etc. Este potencial será más alto cuanto más alta sea la velocidad de flujo, más pequeña la sección transversal, más largo sea el tubo y más baja sea la conductividad. Cuando desaparece el movimiento de líquido desaparece el potencial. Por otra parte el funcionamiento pulsante de las bombas peristálticas hace que la lectura de potencial suministrada por el sistema de detección se vea afectado por una fluctuación cíclica paralela a las variaciones de caudal asociadas al propio

principio de impulsión [145]. Estas fluctuaciones pueden llegar a alcanzar valores de decenas de milivoltios.

En sistemas de flujo continuo, los potenciales de corriente serán un problema siempre y cuando la conductividad de la muestra sea muy baja. En muchos casos se suele añadir algún reactivo a la muestra antes de llegar al detector con la finalidad de incrementar su conductividad, reduciendo así el potencial de corriente. Otra manera de suprimir el ruido introducido a la señal por los potenciales de corriente consiste en la inserción de un electrodo de toma de tierra antes del detector [146].

Si comparamos la potenciometría tradicional en discontinuo (*batch*) y la técnica FIP, ésta última aporta una serie de ventajas importantes como son: eliminación del problema originado por la deriva de los dispositivos, ya que las alturas de pico se miden con respecto al valor de línea base anterior a la inyección de la muestra [147], aumento de la reproducibilidad del método, aumento de la frecuencia de muestreo, disminución del consumo de reactivos, aumento del tiempo de vida de los electrodos y el acondicionamiento continuo de los sensores. En consecuencia la técnica FIA ofrece una mejora en las características funcionales de los ESIs por el efecto acondicionador y regenerador del sensor [148]. Por otra parte, al no quedar la muestra alterada ni destruida por la ausencia de una reacción química, se podrán efectuar determinaciones secuenciales de una misma muestra con varios electrodos o utilizar otros sistemas de detección. También es importante destacar que se puede trabajar en un amplio intervalo de concentraciones y que la respuesta no está afectada por la presencia de disoluciones coloreadas, ni turbias [149].

La mayoría de los métodos FIA no son automáticos, pero si fácilmente automatizables. Para que un método FIA adquiera la connotación de automático es necesario que los procedimientos de los cuales consta se realicen de manera automática. Un sistema FIA automático debe integrar inevitablemente un microprocesador, además de un software de interfase que permita la comunicación entre el usuario y la máquina.

Los sistemas FIA automatizados que han tenido mayor desarrollo, hasta el momento, han sido utilizados en la agricultura y en control medioambiental. El área de la química clínica sería el de mayor relevancia en la aplicación de sistemas FIA automáticos, si se tiene en cuenta el número de determinaciones por día que se realizan actualmente. No obstante, la técnica FIA aún no ha alcanzado un nivel de comercialización amplio, teniendo en cuenta las potencialidades de las que dispone. Este hecho puede atribuirse al escaso desarrollo alcanzado en lo que a determinaciones simultáneas se refiere [150]. Los métodos automáticos de análisis clásicos están diseñados para determinar hasta 20 parámetros por muestra. El interés por esta versátil técnica se incrementará una vez que se logre solucionar esta limitación, aún existente y tan importante sobre todo en muestras clínicas y medioambientales, donde normalmente es necesario analizar múltiples parámetros en una misma muestra.

1.4.1.2 Aplicación de la técnica FIA en el análisis del ion plomo

En la literatura aparecen descritas una amplia variedad de alternativas FIA para la determinación de plomo en los más diversos campos. La mayoría de los trabajos descritos utilizan los clásicos métodos de detección para la determinación de este elemento. En lo referente a detección potenciométrica, son bastante escasos o prácticamente nulos los estudios, que hasta el momento, se han realizado. Una aportación en este sentido fue realizada por *Yang y colaboradores*, estos describieron el uso de sensores basados en azoéteres corona di y tetrasustituidos para la determinación de Pb(II) y Hg (II) utilizando un sistema FIA rápido y preciso [151].

Como es bien conocido, la mayoría de los microcontaminantes presentes en muestras naturales, en los cuales está incluido el plomo, se encuentran a un nivel de concentración del orden de los ppb, siendo este nivel inferior a los límites de detección de la mayoría de los sistemas analíticos usuales. Sumado a esto, tenemos la presencia de especies interferentes en la matriz de las muestras ambientales, lo cual hace necesario el tratamiento previo de las mismas antes de la etapa de medida. Esta etapa de pretratamiento consiste, generalmente, en eliminar o enmascarar aquellos elementos que puedan interferir en la detección del analito de interés. Además, este tratamiento previo pretende enriquecer la muestra en el analito, como resultado de un proceso simultáneo de preconcentración. Es por ello que se hace necesario el empleo de técnicas auxiliares o complementarias para lograr disminuir los límites de detección de las técnicas de análisis y de esta manera lograr cuantificar al analito en la muestra con una precisión suficientemente aceptable.

1.4.2 Técnicas complementarias a los sistemas FIA para la determinación de plomo

En el caso particular del plomo, los métodos que han sido utilizados para efectuar la preconcentración son variados e incluyen, la precipitación [152], coprecipitación [153], extracción líquido-líquido [154,155], evaporación, intercambio iónico o extracción en fase sólida [156-159], entre otros. En los primeros tres métodos puede existir contaminación debido a que es necesaria una gran cantidad de reactivos o se pueden producir pérdidas debido a las partículas liberadas al aire durante la evaporación. La extracción con solvente o líquido-líquido, presenta además otras limitaciones como son: el uso de disolventes orgánicos peligrosos, lento equilibrio de extracción, posibilidad de formación de emulsiones, pobre selectividad, y requiere largos tiempos para alcanzar la recuperación cuantitativa del analito.

Como consecuencia de ello, en las últimas dos décadas, se ha impulsado el desarrollo de la extracción sólido-líquido también conocida como extracción en fase sólida. La extracción en fase sólida (SPE, del término inglés *Solid Phase Extraction*) ha constituido una clara alternativa a la extracción líquido-líquido debido a su rapidez, simplicidad y flexibilidad. Además de que no requiere

recipientes específicos, utiliza menor cantidad de disolvente lo que disminuye notablemente el coste por análisis.

El principio básico de la extracción en fase sólida es la transferencia de los analitos de la fase acuosa a una fase sólida. Posteriormente, estos serán desabsorbidos o eluidos mediante una nueva fase líquida denominada eluyente. La extracción no solamente es una técnica de separación del analito de las especies no deseadas, sino que también constituye una etapa de enriquecimiento de trazas.

La combinación de los sistemas FIA con la extracción en fase sólida tiene además la ventaja de que se puede realizar el tratamiento en el mismo momento de toma de la muestra, evitándose así el transporte de la muestra y posibles pérdidas por procesos de adsorción en las paredes de los recipientes de transporte. El diseño típico del instrumental para la SPE es un cartucho de un solo uso, normalmente una jeringa de plástico abierta que contiene en su interior el material sorbente empaquetado entre fritados metálicos o plásticos.

1.4.2.1 Fundamento de la extracción en fase sólida

En las aplicaciones de laboratorio, la extracción en fase sólida del analito de interés se puede realizar siguiendo dos modos de operación diferentes: continuo (en columna) y discontinuo.

En las operaciones en discontinuo, el material sorbente es agitado en un recipiente con la disolución a tratar. Al final de la reacción la disolución es separada por decantación o filtración, posteriormente, este material es transferido a una columna para ser regenerado. Las reacciones en discontinuo son muy eficientes, pero se requiere una gran cantidad de material sorbente, por lo que las técnicas en columna son las más utilizadas en el laboratorio. En estas operaciones, el material sorbente se coloca en una columna vertical a través de la cual fluye, en primer lugar, la disolución a tratar y posteriormente la disolución de elución y en último lugar se verifica la etapa de regeneración.

A continuación se describen más ampliamente cada una de las etapas de las cuales consta un proceso de extracción en fase sólida. Cada una de estas etapas queda reflejada en la Figura 1.6. En primer lugar se procede al empaquetamiento del material sorbente. Antes de utilizar la columna es necesario asegurarse que el material está totalmente hidratado (las resinas que se han secado son fácilmente quebradizas e inservibles para un posterior uso). Una vez garantizado este primer paso, la resina puede introducirse en la columna, procurando evitar la formación de bolsas de aire entre las partículas de la misma. De esta forma conseguimos tener un lecho uniforme. La primera etapa consiste en el acondicionamiento de la columna, eliminando el exceso de disolvente utilizando una disolución similar a la muestra. A continuación tiene lugar la etapa de carga aplicándose la muestra a través de la columna. Aquellos compuestos que presenten mayor afinidad

por el sorbente quedarán retenidos, mientras que el resto de la matriz será eliminada, tal y como se muestra en la etapa 2 del esquema.

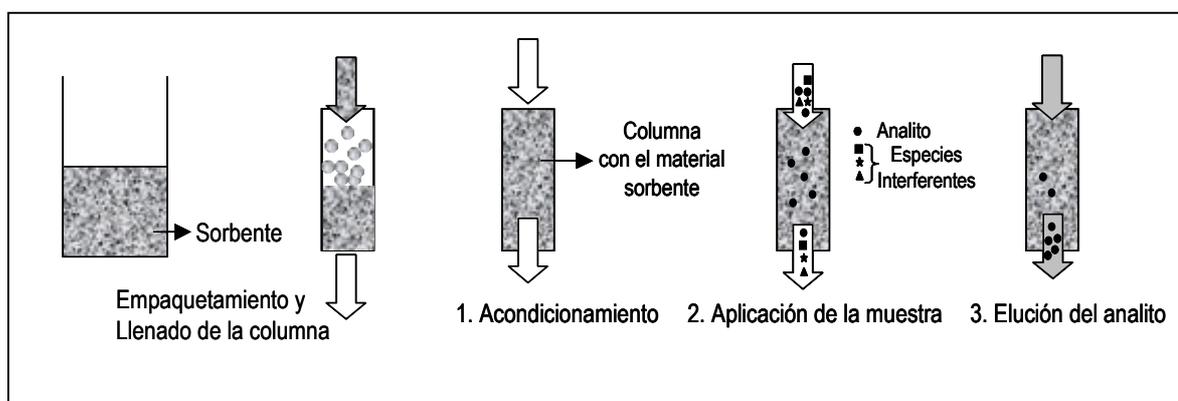


Figura 1.6: Etapas de un proceso de extracción en fase sólida.

Finalmente se procede a efectuar la elución del analito del material sorbente, aplicando un pequeño volumen de un disolvente apropiado (eluyente), cuyo contenido será posteriormente analizado. En ocasiones junto al analito pueden quedar retenidas otras especies denominadas interferentes, si esto sucediese será necesario efectuar una primera elución de estas especies, con otro disolvente capaz de desadsorberlas, pero no modificar la interacción del analito con el sorbente. Una vez eluido el analito se procede a efectuar la regeneración de la columna con un disolvente adecuado para ello.

Existen varias alternativas para realizar la extracción en fase sólida dependiendo del objetivo que se pretenda. Si lo que se desea es la eliminación de interferencias se utiliza la modalidad descrita en el esquema anterior (retención del analito en el sorbente y eliminación de interferencias). En el caso de matrices muy complejas, el papel del sorbente se invierte de manera que sea capaz de retener las impurezas contenidas en la matriz y dejar pasar el analito sin ser retenido. En este tipo de matrices complejas si se desea realizar un análisis de cada uno de los componentes, se procede a realizar una elución fraccionada.

Teniendo en cuenta la simplicidad del concepto de la extracción en fase sólida, en los últimos 20 años, han surgido diferentes tipos de procesos SPE similares a los que ocurren en cromatografía líquida y en cromatografía de capa fina que difieren en el mecanismo de separación implicado. Estos mecanismos de separación se deben a las diferentes interacciones que pueden establecerse entre el analito y los grupos funcionales existentes en el material sorbente. Así, los principales tipos de interacciones son: por formación de puentes de hidrógeno, interacción dipolo-dipolo, por fuerzas de dispersión o de Van der Waals o interacción electrostática. De este modo los diferentes mecanismos de separación se pueden clasificar de la siguiente manera: 1) mecanismos de separación en fase normal utilizando sílice o alúmina como sorbente en el análisis de compuestos polares; 2) mecanismo en fase reversa, empleando sílice modificada con grupos C_{18} o C_8 para el

análisis de compuestos apolares; 3) mecanismo de intercambio iónico, con sorbentes de tipo ácidos carboxílicos o grupos sulfónicos para cationes o grupos amino para aniones; y 4) mecanismos de tipo extracción molecular ampliamente utilizado para la separación de proteínas.

En nuestro estudio se utilizarán resinas de intercambio iónico, concretamente aquellas que contienen un grupo quelatante.

1.4.2.1.1 Resinas sintéticas de intercambio iónico

Existen muchos materiales de intercambio iónico como son las resinas sintéticas, los intercambiadores iónicos inorgánicos tanto naturales (zeolitas, arcillas, etc.) como sintéticos (sales ácidas, sales de heteropoliácidos, etc.), materiales basados en sustancias orgánicas naturales (celulosa, dextrosa, agarosa, carbón, etc.), intercambiadores iónicos líquidos, membranas de intercambio iónico y adsorbentes poliméricos.

Los primeros materiales de intercambio iónico utilizados fueron las zeolitas naturales y sintéticas (mezcla de sales y silicatos de aluminio), éstas fueron rápidamente sustituidas por resinas sintéticas que actualmente son el material más ampliamente utilizado gracias a la resistencia mecánica y química que presentan, la alta velocidad de intercambio, su elevada capacidad y sobretodo la posibilidad de adecuación y optimización de sus propiedades debido a su naturaleza sintética.

Las resinas sintéticas están formadas por una matriz orgánica polimérica entrecruzada a la cual se incorpora un grupo funcional. La cantidad de agente entrecruzador que se utiliza tiene un efecto muy importante en las características tanto físicas como químicas del producto final, pero generalmente se asume que no ejerce una influencia determinante en las propiedades de adsorción [160]. Los polímeros que se han utilizado más frecuentemente son copolímeros del estireno divinilbenceno, acrilato-divinilbenceno o metacrilato-divinilbenceno, los cuales se obtienen por polimerización. En todos ellos, el divinilbenceno actúa como agente entrecruzador concediendo la estabilidad estructural al copolímero.

Según la estructura de la red polimérica, las resinas sintéticas se pueden clasificar en resinas tipo gel (red macroscópicamente homogénea y elástica que contiene una cierta cantidad del disolvente empleado en su obtención; presenta canales en su estructura pero carece de poros), resinas macroporosas (matriz fuertemente entrecruzada con estructura porosa y elevada área superficial en la cual coexisten macroporos y microporos) y resinas isoporosas (en las cuales la dimensión del poro de la red parece uniforme gracias a la formación de puentes de metileno en el proceso de obtención). Un tipo de intercambiador iónico especial, es aquel que consiste en un soporte inerte recubierto por una película de intercambiador que está inmovilizada sobre el soporte por algún

mecanismo. Este material se suele utilizar en cromatografía iónica porque presenta cinéticas de intercambio muy rápidas [161].

Los grupos activos se pueden incorporar a la matriz polimérica ya sea en la etapa de polimerización o bien en la etapa de obtención del polímero [161]. Esta funcionalidad iónica le proporciona a la matriz polimérica las propiedades de intercambio iónico y la capacidad de hincharse en presencia de agua. Este hinchamiento permite que los iones puedan moverse dentro de la resina y depende tanto del grado de entrecruzamiento como de la cantidad de grupo funcional de la resina. En general, el hinchamiento aumenta cuando el grado de entrecruzamiento disminuye, debido a la pérdida de rigidez de la matriz y cuando la cantidad de grupo funcional aumenta.

Otra clasificación de las resinas puede hacerse teniendo en cuenta la naturaleza del grupo funcional que contiene:

Intercambiador catiónico: Contienen grupos aniónicos fijos con cationes unidos por fuerzas electrostáticas y que pueden ser intercambiados por cationes de la disolución. Este grupo de intercambiadores incluyen: los ácidos fuertes tipo sulfónico, que ha sido muy efectivo en la recuperación de metales pero no son muy selectivos [162]; los ácidos débiles (tipo acrílico o los que contienen fósforo o arsénico), que tiene una mejor selectividad, sobre todo para cationes multivalentes respecto a los monovalentes, pero presentan una afinidad a los protones elevada, lo cual provoca que se tenga que trabajar a pH relativamente básicos.

Intercambiadores aniónicos: Contienen grupos catiónicos fijos con aniones unidos por fuerzas electrostáticas que pueden intercambiarse con otros aniones presentes en la disolución. También pueden clasificarse según la fuerza del grupo funcional en intercambiadores de base fuerte (tipo sales de amonio cuaternario) o de base débil (tipo amina o piridina). Estas resinas pueden exhibir una cierta selectividad por algún metal si éste es el único, que en unas determinadas condiciones, forma especies aniónicas.

Intercambiadores quelatantes: Estos son un tipo de intercambiador específico que incorporan un grupo quelatante o complejante, responsable de la especificidad. Existen numerosos ligandos que han sido incorporados a las resinas con el objetivo de obtener intercambiadores iónicos específicos [163]. Estos ligandos contienen átomos dadores de electrones (N, O, S, Se, Te, P, As, Sb), capaces de formar enlaces de coordinación con iones metálicos aceptores de electrones como el Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Hg^{2+} . El nombre de quelato indica que el ligando presenta más de un centro de coordinación por donde se puede enlazar el metal. Estos intercambiadores se obtienen normalmente por ruta sintética, pero también es posible la incorporación del grupo quelato a otros materiales naturales como son la sílice, la alúmina y la celulosa [164].

Tal y como se ha comentado anteriormente, estas resinas combinan simultáneamente los procesos de intercambio iónico y de formación de complejos [165,166]. El proceso global de intercambio

acostumbra a ser más lento que en el caso de resina convencionales y se requieren flujos más bajos. A pesar de ello el interés por estos materiales a crecido en los últimos años, ya que suponen una gran mejora en lo que a selectividad se refiere. Además y en comparación con los intercambiadores catiónicos y aniónicos convencionales, se obtienen altos factores de preconcentración. Estos materiales han encontrado una amplia aplicación en el campo de la recuperación de iones metálicos de todo tipo de efluentes [167], especialmente los que provienen de la industria de acabados metálicos [168].

Uno de los grupos funcionales más utilizados en la síntesis de resinas quelatantes ha sido el ácido iminodiacético. Este producto se encuentra asequible comercialmente desde los años 50 y presenta la siguiente secuencia de selectividad: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Esta secuencia puede variar en función del pH, de la fuerza iónica y de la presencia de ligandos competitivos.

Resinas tales como la Chelex-100 [169,170], copolímero estireno divinilbenceno funcionalizado [171-173], ditiocarbamatos [174,175], Amberlite XAD-2/4/7 [176-181] entre otros, han sido ampliamente utilizadas a lo largo de los años para el enriquecimiento de trazas en aguas naturales.

1.4.2.1.2 Modalidades de la Extracción en fase sólida

Son conocidas dos modalidades para llevar a cabo la extracción en fase sólida, la modalidad *off-line* que tiene lugar en dos etapas separadas y la modalidad *on-line*, donde la columna está enlazada directamente al sistema de detección, con lo cual todos los procesos tienen lugar en una única etapa. Ambas modalidades han sido ampliamente utilizadas y han encontrado un gran número de aplicaciones.

En el modo *off-line*, el analito después de ser eluido de la columna se recoge en un recipiente adecuado, pudiendo ser sometido a otras operaciones, como la evaporación parcial, a fin de conseguir un mayor factor de preconcentración o simplemente sustituir el disolvente de elución por otro más adecuado para el sistema de detección. El volumen de muestra utilizado en esta modalidad puede abarcar desde unas centenas de mililitros hasta unas decenas de litros. Entre las principales ventajas de este modo de operación podemos citar: la gran flexibilidad en cuanto a la elección de condiciones de trabajo, como cantidad de sorbente, elección del eluyente y su volumen, el sistema de detección, etc. La instrumentación utilizada para llevar a cabo este modo de operación es muy sencilla, y consta de una jeringa y de un cartucho o columna de extracción. En muchos casos se ha utilizado el vacío o gas comprimido para favorecer el paso de los líquidos. No obstante, presenta una serie de limitaciones, basadas principalmente en la presencia de etapas manuales en el modo de operación.

Generalmente, el control de parámetros medioambientales requiere el análisis de un gran número de muestras que siguiendo este modo de operación se hace bastante lento. Aunque existe la

posibilidad de automatizar el procedimiento manual mediante el empleo de robots, es una solución que implica una inversión económica excesiva. Por otra parte el hecho de que el proceso sea manual, conlleva una escasa reproducibilidad sobre todo entre diferentes operarios.

Como hemos mencionado al inicio de este apartado, en la modalidad *on-line* el analito pasa directamente después de la elución al sistema de detección, donde será cuantificado apropiadamente. De esta manera las dos etapas del proceso analítico (pretratamiento y determinación) tienen lugar en una única etapa. Este modo de operación (preconcentración *on-line*) es el que hemos utilizado en esta memoria para pretratar las muestras antes de ser determinadas. En este modo de operación, los volúmenes de muestra aplicados pueden variar desde 10 hasta 200 ml según sea el grado de preconcentración de analito que se requiera. Las ventajas de esta modalidad son considerables, por una parte reducen de manera importante las etapas manuales, lo cual comporta una disminución de pérdidas de analito y una mayor sensibilidad y reproducibilidad en los resultados. Por otra parte, este modo de operación permite una disminución del consumo de reactivos y una reducción del tiempo de análisis, lo cual implica una frecuencia de muestreo mayor.

En la literatura aparecen descritas numerosas aplicaciones de preconcentración *on-line*, la mayoría de las cuales están basadas en sistemas FIA. Los primeros trabajos fueron realizados en el año 1983 por Olsen y colaboradores utilizando Absorción atómica como sistema de detección [182]. Posteriormente varios autores han aplicado este modo de operación, pero utilizando otros sistemas de detección [183-185]. La mayoría de los trabajos que aparecen descritos en la literatura se refieren a la preconcentración *on-line* de metales pesados, pero también aparecen publicados otros trabajos para la determinación de microcontaminantes orgánicos, como por ejemplo herbicidas [186] y pesticidas [187].

A pesar de todas estas ventajas que presenta este modo de operación, también presenta una serie de limitaciones. La necesidad de aumentar considerablemente el volumen de muestra a preconcentrar, cuando se quiere obtener límites de detección del orden de los ng/l, provoca problemas de interferencia, obstrucción de la columna por partículas sólidas en suspensión y un aumento importante del tiempo de análisis. Otra limitación es que en el caso de muestras muy complejas, en las cuales se necesita eliminar previamente las interferencias, el tiempo de análisis se alarga y, además, puede ser necesario incorporar equipamiento adicional y más complejo.

1.4.2.1.3 Extracción en fase sólida aplicada a la determinación de plomo en muestras medioambientales. Revisión bibliográfica.

En la literatura aparecen descritos numerosos trabajos para la determinación de plomo en muestras medioambientales. Estos estudios generalmente utilizan un sistema FIA acoplada a técnicas analíticas como son la Absorción Atómica con horno de grafito (*grafito furnace AAS-GFAAS*), ICP/MS, ICP/OES y Redisolución Anódica (VAS). Como planteamos anteriormente en el apartado 1.4.1.2 son nulos los estudios que hasta el momento, se han realizado donde el sistema de detección sea potenciométrico.

En la Tabla 1.5 se hace un resumen de algunos de los materiales utilizados en las preconcentración de plomo combinados con sistemas de flujo.

MATRIZ	MATERIAL SORBENTE	ELUYENTE	SISTEMA DE DETECCIÓN	LIMITE DE DETECCIÓN	REFERENCIA/AÑO
Vino	Chelex 100	0.5 M HNO ₃	GF-AAS	12 µg/l	[188] (1996)
Agua de Mar, Orina, Agua de Río	Ligando macrocíclico inmovilizado sobre Silica Gel	10µl HNO ₃ 2.5 M	GF-AAS	20 ng/l	[189] (1999)
Agua Potable	Alúmina Activada	250 µl HNO ₃ 2M	F-AAS	0.36µg/l	[190] (1988)
Agua de Mar	Chelamina	5 ml HNO ₃ 2 M	F-AAS	0.26 µg/l	[191] (1997)
Aguas naturales	Silica gel modificada con derivados de ditiocarbamatos dietilditiocarbamato de sodio Na-DDTC hexametilditiocarbarbamato de sodio HMDTC	Isobutilmetilcetona	GF-AAS	0.3 µg/l	[192] (1999)
Materia Húmica, Detergentes	8-Quinolinol	HNO ₃ 0.5 M	VAS	1 µg/l	[193] (1997)
Suelos	Microcelda electroquímica	HNO ₃ 0.1 M	F-AAS	1µg/l	[194] (1997)
Agua de Mar	Chelex 100; Kelex100/C18	HCl 0.5 M	AAS	0.25µg/l	[195] (2001)

Tabla 1.5: Ejemplo de algunos materiales utilizados para realizar la preconcentración de plomo en diferentes matrices reales.

MATRIZ	MATERIAL SORBENTE	ELUYENTE	SISTEMA DE DETECCIÓN	LIMITE DE DETECCIÓN	REFERENCIA/AÑO
Aguas naturales	Ácido 1,2-dihidroxi-3,5-benzenodisulfónico (Tiron) inmovilizado sobre una resina de intercambio aniónico macroporosa.	HCl 0.1 M	GF-AAS	9 ng/l	[196] (1997)
Mariscos y Muestras biológicas	Espuma de poliuretano rellena con 2-(2-benzotiazoliazol)-2-p-cresol (BTAC)	HCl 0.1 M	F-AAS	1 µg/l	[198] 2001
Agua potable	Carbón activado (retención del complejo metal/1-(2-piridilazo)2-naftol)	HCl 2M	F-AAS	43 ng/l	[199] (1997)
Agua de Mar	8-hidroxiquinolina inmovilizada en la pared interna de un tubo de silicona	HCl 2M	ICP/MS	0.01 µg/l	[200] (1998)
Suelo y Agua	C ₁₈ modificada con bis-(antraquinona) sulfide	CH ₃ COOH 1M	F-AAS	50 ng/l	[201] (2000)

Tabla 1.5: Ejemplo de algunos materiales utilizados para realizar la preconcentración de plomo en diferentes matrices reales.

Referencias Bibliográficas

- [1] J. L. Bueno, H. Sastre. "Contaminación e ingeniería ambiental. Contaminación de las aguas". Vol III. 1997. FICYT. Oviedo, España.
- [2] D. J. Hoffman. B. A. Rattner. G. A. Burton, J. Cairns. "Handbook of Ecotoxicology". 1995. Lewis Publisher. Boca Ratón, USA.
- [3] J. Harte, C. Holdren, R. Scheneider, C. Shirley. "Guía de las sustancias contaminantes". 1995. Grijalbo. Mexico D.F.
- [4] B. Magnus Francis. "Toxic Substances in the Environment". 1994. Jonh Wiley and Sons, INC., New York, USA.
- [5] X. Doménech. "Química de la hidrosfera". 1995. ed. Miraguano. Madrid, España.
- [6] <http://www.sagan-gea.org/hojared-Agua.html> (2002)
- [7] G. W. Bryan, W. J. Langston, "Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom Estuarines: a review". *Environmental Pollution*, **76** (1992) 89.
- [8] USPHS (1997) Toxicological Profile for Cadmium. Agency for toxic substances and Disease Registry. US Public Health Service.
- [9] F. Adams, M. Heisterkamp, J-P. Candelone, F. Laturmus, K. van de Velde, C. F. Boutron. *Analyst*, **123** (1998) 767.
- [10] *Inorganic Lead Environmental health criteria*, 165. 1995. Geneva: World Health Organization
- [11] J. W. Moore. "Inorganic contaminants of surface water". 1991. Springer-Verlag. New York, USA.
- [12] J. O. Nriagu, J. M. Pacnya. Quantitative assessment of worlwide contamination of air water and soils by trace metals. *Nature* **333** (1988) 134.
- [13] S. Tong, Y. E. von Schirnding, T. Prapamontol. Environmental lead exposure: a public health problems of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 2000, **78** (9) 1068-1077.
- [14] Centres for Disease Control and Prevention: Preventing lead poisoning in young children: a statement by the Centers for Diseases Control and Prevention. Atlanta, GA U.S. Department of Health and Human Services (1991).
- [15] C. Loza Cortina. "Intoxicación por plomo en el occidente asturiano (I): Evolución y seguimiento de los casos controlados en el hospital de referencia". *Bol Pediatr.*, **40** (2000) 27.
- [16] V. Rodríguez Suárez, A. Cañada Martínez, A. Molejón, M. Gutiérrez, M. F. Vázquez Fernández, M. Margolles Martins. "Plomo en el agua potable de consumo y test de screening de plumbemia en niños de asturias. Servicio de Salud Pública, Conserjería de Servicios Sociales del Principado de Asturias. Septiembre (1996).
- [17] Removal of lead from gasoline. Pollution Prevention and Abatement Handbook. World Bank Group, effective July (1998) 91.
- [18] J. O. Nriagu. "The Rise and Fall of lead in Gasoline". *Science of the Total Environment* **92** (1992) 13.

- [19] J. L. Pirkle et al., "The decline in blood lead levels in the United States". *Journal of the American Medical Association*, **272** (1994) 284.
- [20] J. Finkelman, "Phasing out leaded gasoline will not end lead poisoning in developing countries". *Environmental Health Perspective*, **104** (1996) 1.
- [21] <http://www.grida.no/enrin/htmls/romania/> (2002)
- [22] El Caso Peñoles: contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, Ecológica, 26 de abril (2001).
- [23] T. D. Matte et al. "Lead exposure from conventional and cottage lead smelting in Jamaica". *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, **21** (1) (1991) 65.
- [24] I. Romieu et al., "Lead Exposure in Latin America and the Caribbean", *Environmental Health and Perspectives*, **105** (4) (1997) 398.
- [25] L. López-Carrillo et al., "Prevalence and Determinants of Lead Intoxication in Mexican Children of Low Socioeconomic Status", *Environmental Health Perspectives*, **104** (11) (1996) 1208.
- [26] R. A. Goyer, "Results of lead Research: Prenatal Exposure and Neurological Consequences", *Environmental Health Perspectives*, **104** (10) (1996) 1050.
- [27] R. A. Goyer. "Lead toxicity: Current Concerns". *Environmental Health Perspectives*, **100** (2) (1993) 177.
- [28] Forum. UN Recognizes Environmentalists. "Preventing Lead Poisoning in China", *Environmental Health Perspective*, **104** (10) (1996) 1025.
- [29] Y. von Shirnding, D. Bradshaw, R. Fuggle, "Blood lead levels in South African inner-city children". *Environmental Health Perspectives*, **94** (1991) 125.
- [30] Junta de Residuos. Pautas de análisis de suelos contaminados. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient (2000).
- [31] M. R. Gómez-Moliné, S. Alegret. *Educación Química*, **8** (1997) 191.
- [32] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman. *Pure & Appl. Chem.*, **63** (1991) 1247.
- [33] J. Saurina, S. Cassou, E. Fábregas, J. Bartrolí, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta.* **371** (1998) 45.
- [34] D. Martorell, F. Céspedes, E. Martínez-Fábregas, S. Alegret. *Anal. Chim. Acta*, **337** (1997) 305.
- [35] F. Céspedes, E. Fábregas, J. Bartrolí, S.- Alegret. *Anal. Chim. Acta.* **273** (1993) 409.
- [36] M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret. *Sensors and Actuators. B*, **79** (2001) 48.
- [37] M. Santandreu, S. Alegret, E. Fábregas. *Anal. Chim. Acta.* **396** (1999) 181.
- [38] M. I. Pividori, A. Merkoçi, S. Alegret. *Biosen. and Bioelectron.* **16** (2001) 1133.
- [39] S. Solé, S. Alegret, F. Céspedes, E. Fábregas, T. Díez-Caballero. *Anal. Chem.* **70** (1998) 1462.
- [40] S. Alegret. "Els Sensors Químics: un nou concepte en instrumentació analítica". *Arxius de les seccions de Ciències, I.E.C*, **100** (1995) 385.

- [41] M. Alvarez-Icaza, U. Bilitewski. "Mass Production of biosensors". *Anal. Chem.*, **65** (11) (1993) 525 A.
- [42] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya. "Cross evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions". *Sensors and Actuators*, **B 44** (1997) 532.
- [43] M. Bos, W. E. van der Linden. "Data processing by neural networks in quantitative chemical analysis". *Analyst*, **118** (1993) 323.
- [44] G. H. McCall. "The fabrication of high density oligonucleotide arrays for hibridization-based sequence analysis" a W. Hori, ed "Biochips arrays and integrated devices for clinical diagnostics" IBC library series, Southborough (1997)
- [45] T. R. Yu. "Application of ion-selective electrodes in soil science". *Ion-Selective Electrodes. Rev.*, **7** (1985) 165.
- [46] D. Midgley, K. Torrance. *Potentiometric water analysis*. J. Wiley&Sons, Chichester (1990).
- [47] J. Inczédy, T. Lengyel, A. M. Ure. Compendium of Analytical Nomenclature. International Union of Pure and Applied Chemistry, (1997) Cap. 8
- [48] M. Z. Cremer. *Z. Biol.* **47** (1906) 562.
- [49] F. Haber, Z. Klemensiewicz. *Z. Phys, Chem.*, **67** (1909) 385.
- [50] B. P. Nikolski, M. M. Schultz. *Zh. Fiz. Khim.*, **36** (1962) 704.
- [51] G. Eisenman, D. C. Ruskin, J. H. Casby. *Science*, **126** (1957) 831.
- [52] J. W. Ross. *Science*, **154** (1966) 1553.
- [53] K. Sollner, G. M. Shean, *J. Am. Chem. Soc.*, **30** (1964) 1901.
- [54] Z. Stefanec, W. Simon. *Microchem. J.*, **12** (1967) 125.
- [55] D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes. Principles, design and application* (1986) Cap. 3.
- [56] M. S. Frant, J. W. Ross. *Science*, **167** (1970) 987.
- [57] G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas. *Analyst*, **95** (1970) 910.
- [58] R. W. Cattrall, H. Freiser. *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1905.
- [59] J. L. C. F. Lima, A. A. S. C. Machado. *Electrochim. Acta*, **3** (1985) 311.
- [60] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado. *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 147.
- [61] S. D. Moss, J. Janata, C. C. Johnson. *Anal. Chem.*, **47** (1975) 2238.
- [62] W. Simon, U. E. Spichiger. *Int. Lab.*, **21** (1991) 35.
- [63] *IUPAC Recommendation for Nomenclature of ion-selective electrodes*. Oxford Pergamon Press (1976)

- [64] E Bakker, P. Buhlman, E. Pretsch. "Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes. Part 1. General Characteristics, Chem. Rev., **97** (1997) 3083.
- [65] D. Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes. Principles, design and application* (1986) Cap. 4
- [66] U. Oesch. W. Simon. *Anal. Chem.*, **52** (1980) 692.
- [67] E. Lindner, Zs. Niegreis, K. Tóth, E. Pungor, T.R. Berube, R. P. Buck. *J. Electroanal. Chem.*, **67** (1989) 269.
- [68] G.S. Cha, D. Liu, M. E. Meyerhoff, H. C. Cantor, A.R. Midgley, H. D. Goldberg, R. B. Brown. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1666.
- [69] D. de Beer, J. P. R. A Sweerts. *Anal. Chim. Acta*, **219** (1989) 351.
- [70] A van der Berg, P. van der Wal, M. Skowronska-Ptasinska., *Anal. Chem.*, **59** (23) (1987).
- [71] A. Hodinár, A. Jyo. *Anal. Chem.*, **61** (1989) 1169.
- [72] W. E. Morf, G. Kahr, W. Simon. *Anal. Lett.*, **7** (1) (1974) 9.
- [73] R. Eugster, P. M. Gehring. W. E. Morf, W. Simon. *Anal. Chem.*, **63** (1991) 2285.
- [74] R. Eugster. U. E. Spichiger, W. Simon. *Anal. Chem.*, **65** (6) (1993).
- [75] E. Malinowska. *Analyst*, **115** (1990).
- [76] E. Lindner, E. Graf, Z. Niegreis, E. Pungor. *Anal. Chem.*, **60** (1988) 295.
- [77] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker. *Chem. Rev.*, **98** (1998) 1593.
- [78] P. Gruendler. *Anal. Lett.*, **A 14** (1981) 163.
- [79] E. Pungor. K. Tóth. G. Nagy, L. Polos. *Anal. Chim. Acta*, **147**(1983) 23.
- [80] E. H. Hansen, J. Ruzicka. *Anal. Chim. Acta*, **72** (1974) 365.
- [81] M. Mascini. A. Liberti. *Anal. Chim. Acta*, **60** (1972) 405.
- [82] D. Midgley. *Anal. Chim. Acta*, 159 (1984) 63.
- [83] A.K. Jain, C. Bala. *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, **319** (1984) 307.
- [84] S. K. Srivastava, S. Kumar, C. K. Jain, S. Kumar. *Talanta*, **33** (1986) 717.
- [85] V. C. Boss. J. H. Yoe. *Talanta*, **13** (1966) 735.
- [86] T. J. King, P. G. Harrison. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **815**. (1972).
- [87] F. Verno. *Pure & Appl. Chem.*, **11** (1980) 54.
- [88] D. Amman, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, W. Simon. *Ion-Selective. Electrodes. Rev.*, **5** (1983) 3.
- [89] G. J. Moody, B.B. Saad, J. D.R. Thomas. *Sel. Electrodes Rev.*, **10**. (1988).

- [90] L. A. R. Pioda, V. Stankova, W. Simon. *Anal. Lett.*, **2** (1969) 665.
- [91] S. K. Srivastava, V. K. Gupta, S. Jain. *Analyst*, **120** (1995).
- [92] M. Takagi, H. Nakamura. *J. Coord. Chem.*, **15** (1986) 53..
- [93] J. S. Shih. *J. Chin. Chem. Soc.*, **39** (1992) 551.
- [94] N. Akmal. H. Zimmer, H. B. Marh. *Anal. Lett.*, **24** (1991) 143.
- [95] J. D. Czaban, G. A. Rechnitz. *Anal. Chem.*, **45** (1973) 471.
- [96] R. Sheen, J. S. Shih. *Analyst*. **117** (1992) 1691.
- [97] M. T. Lai, J. S. Shih. *Analyst*, **11** (1986) 891.
- [98] J. Y. Wang, J. S. Shih. *J. Chin. Chem. Soc.*, **35** (1988) 405.
- [99] H. Hisamoto, E. Nakagawa, Y. Abe. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 1315.
- [100] N. Tavakkolo, M. Shamsipur. *Anal. Lett.*, **29** (1996) 2269.
- [101] A. Abbaspour, F. Tavakol. *Anal. Chim. Acta*, **378** (1999) 145.
- [102] S. Kamata, F. Ogawa, M. Fukumoto. *Chem Lett.*, 533 (1987).
- [103] S. Kamata. H. Murata, Y. Kubo, A. Bhale. *Analyst*. **114** (1989) 1029.
- [104] K. Susuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kobayashi, S. Sato, D. Siswanta, H. Hisamoto. *Anal. Chem.*, **67** (1995) 324.
- [105] A. Ohki, K. Iwaki, K. naka, J. J. Collier, Y. Jang, H-S. Hwang, R. A. Bartsch. *Electroanalysis*, **8** (1996) 615.
- [106] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 1721.
- [107] V. K. Gupta, S. Jain, U. Khurana. *Electroanalysis*, **9** (1997) 478
- [108] A. R. Fakkari, M. R. ganjali, M. Shamsipur. *Anal. Chem.*, **69** (1997) 3693
- [109] H. Tsukube, K. Takgi, T. Higashigama, T. Iwachido, N. Hayama., *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **1** (1986) 1033.
- [110] E. Brucher, B. Gyori, J. Emri, P. Solymosi, L. Varga., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **575** (1993).
- [111] J. S. Kim, M. H. Cho, S. C. Lee, J. H. Pang, J. H. Lee, A. Ohki, *Talanta*, **49** (1999) 69.
- [112] S. Kamata, K. Onoyama. *Anal. Chem.*, **63**. (1991) 1295.
- [113] E. Malinowska. *Analyst*, **115** (1990) 1085.
- [114] E. Malinowska, J. Jurczak, T. Stankiewicz. *Electroanalysis*, **5** (1993) 489.

- [115] E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor, F. Behm, P. Oggenfuss, D. H. Welti, D. Ammann, W. E. Morf, E. Pretsch, W. Simon. *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1127.
- [116] M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusteholz, W. Simon. *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1534.
- [117] E. Bakker, M. Willer, E. Pretsch. *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1534.
- [118] A. Borracino, L. Campanella, M. P. Sammartino, M. Battilotti. *Sensor & Actuators*, **B7** (1992) 535.
- [119] E. Anticó, M. Lerchi, B. Rusterholz, N. Achermann, M. Badertscher, M. Valiente, E. Pretsch. *Anal. Chim. Acta*, **388** (1999) 327.
- [120] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch., *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 11347.
- [121] M. Battilotti, R. Mercuri, G. Mazzamurro, I. Giannini, M. Giongo. *Sensor & Actuators*, **B1** (1990) 438.
- [122] N. Tavakkoli, Z. Khojasteh, H. Sharghi, M. Shamsipur. *Anal. Chim. Acta*, **360** (1-3) (1998) 203.
- [123] A. Rouhollahi, M.R. Ganjali, M. Shamsipur. *Talanta*, **46** (6). (1998) 1341.
- [124] D. Xu, T. Katsu. *Talanta*, **51** (2000) 365.
- [125] E. Lindner, K. Tóth, E. Pungor. *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1084.
- [126] E. Malinowska, Z. Brzozka, K. Kasiura, R. J. M. Egbering, D. N. Reinhoudt. *Anal. Chim. Acta*, **298** (1994) 253.
- [127] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10573.
- [128] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, D. Corry, S. Cremin, G. Ferguson, J. F. Gallagher, S. J. Harris, M. A. Mckervey, M. J. Schwing-Weill. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2** (1997) 575.
- [129] F. Cadogan, P. Kane, M. A. Mckervey, D. Diamond. *Anal. Chem.*, **71** (1999) 5544.
- [130] S. Sadeghi, M. Shamsipur. *Anal. Lett.*, **33** (1) (2000) 17.
- [131] S. Sadeghi, G. Reza Dashti, M. Shamsipur. *Sensor & Actuators B* **81** (2002) 223.
- [132] J. Ruzicka, E. H. Hansen "Flow Injection Analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145.
- [133] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. M. Paulís. Patente 8803619.
- [134] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. M. Paulís, J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado. *Anal. Chim. Acta*, **154** (1984) 147.
- [135] J. Alonso. "Diseño y construcción de detectores potenciométricos para FIA. Aplicación al análisis multiparamétrico en FIA". *Tesis Doctoral*, (1987).
- [136] J. Alonso, J. Baró, J. Bartrolí, J. Sánchez, M. Del Valle. *Anal. Chim. Acta*, **382** (1999) 157.
- [137] S. Martínez. "Desenvolupament d'analitzadors de tensioactius aniònics y no iònics per a l'aplicació medioambiental". *Tesi doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona (2002).

- [138] J. Alonso, J. Bartrolí, S. Sun, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro. *Analyst*, **118** (1993) 1527.
- [139] E. Martínez-Fàbregas. "Sensors Potenciomètrics all-solid-state d'amoní i la seva conversió en biosensors d'urea (Construcció, Avaluació i Aplicació)" Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1989).
- [140] M. Jurkiewicz. "Desarrollo de (Bio)analizadores para la monitorización de parámetros bioquímicos (Amonio, Urea y Creatinina). Aplicación en órganos artificiales". Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1997).
- [141] J. García-Raurich. "Aplicació de sensors potenciomètrics integrats en sistemes de flux a l'anàlisi de productes farmacèutics y bacteriològics". Tesi doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona (1991).
- [142] O. Fonseca. "Desarrollo y Evaluación de Sensores Potenciométricos Selectivos a ion plomo". Treball de Recerca (Màster en Química) (1998).
- [143] M. Ramón. "Desarrollo y Evaluación de Sensores potenciométricos selectivos a ion fosfato". Treball de Recerca (Màster en Química) (1999).
- [144] M. Massana. "Desenvolupament d'un analitzador on-line per al control d'un procés industrial de fabricació d'isocianurat". Treball de Recerca (Màster en Química) (1998),
- [145] P. Van der Winkel, J. Mertens, D. L. Massart. "Streaming potentials in automatic potentiometric systems". *Anal. Chem.*, **46** (1974) 1765.
- [146] M. Vandeputte, L. Dryon, D. L. Massart. "The use of chloride-selective combination electrode in an automated continuous potentiometric system". *Anal. Chim. Acta*, **91** (1977) 183.
- [147] M. Trojanowicz, W. Frenzel. *Fresenius Anal. Chem.*, **328** (1987) 653.
- [148] W. Frenzel. *Analyst*, **113** (1988) 1039.
- [149] S. Alegret, J. Bartrolí. "Membranes selectives d'ions per a dispositius potenciomètrics de control de processos químics". *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, **9** (1989) 15.
- [150] M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel. "Simultaneous determinations by flow injection analysis: a review". *Analyst*, **109** (1984) 413.
- [151] X. Yang, D. B. Hibbert, P. W. Alexander. *Anal. Chim. Acta*, **372** (1998) 387.
- [152] J. R. Baena, M. Gallego, M. Valcarcel. *Spectrochim. Acta B*, **54** (1999) 1869.
- [153] H. Chen. *Anal. Chim. Acta*, **353** (1997) 181.
- [154] E. Luque Perez, A. Rios, M. Valcarcel. *Quim. Anal.*, **16** (1997) 107.
- [155] A. Rosell, C. Palet, M. Valiente. *Anal. Chim. Acta*, **370** (1998) 141.
- [156] M. Galego, Y. Peña, M. Valcarcel. *Anal. Chem.*, **66** (1994) 4074.
- [157] P. Sooksamiti, H. Geckeis, K. Grudpan. *Analyst*, **121** (1996) 1413.
- [158] X. Yang, M. Sperling, B. Welz. *Anal. Chem.*, **71** (1999) 4216.

- [159] Y. P. de Peña, M. Galego, M. Valcarcel. *Talanta*, **42** (1995) 211.
- [160] K. A. Dorfner. *Ion Exchangers*, K. Dorfner (ed), Walter der Gruyter Publisher: Berlín (1991) 1.
- [161] R. E. A. Anderson. *Handbook of Separation Technique for Chemical Engineers*, P. A. Schweitzer (ed), McGraw-Hill, Nova York, (1988) 1.
- [162] W. E. Blake, J. Randle. *J. Appl. Chem.*, **17** (1967) 358.
- [163] G. V. Myasoedova, S. B. Savvin. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **17** (1987) 1.
- [164] A. A. Warshawsky. *Ion Exchange and Sorption Process in Hydrometallurgy*, M. Streat, D. Naden (ed), Society of Chemical Industry, John Willey & Sons, Chichester (1987) 166.
- [165] M. Nativ, S. Goldstein, G. Schmuckler. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975) 1951.
- [166] A. I. Kalinichev. T. D. Semenovskaya, E. V. Kolotinskaya, A. Y. Pronin, K. V. Chmutov. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** (1981) 787.
- [167] L. R. Melby. *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 4044.
- [168] H. Gold, G. Czupryna, D. Levy, C. Calmon, R. L. A. Gross. *Metals Speciation, Separation and Recovery*; J. W. Patterson, R. Passino (ed) Lewis Publishers Inc. Chelsea (1987) 619.
- [169] C. Gueguen, C. Belin, B. A. Thomas, F. Monna, P. Y. Favarger, J. Dominik. *Anal. Chim. Acta*, **386** (1999) 155.
- [170] S. C. Pai. *Anal. Chim. Acta*, **211** (1998) 271.
- [171] J. Chwastowka, E. Koisiarska. *Talanta*, **35** (1988) 439.
- [172] B. Paull, M. Foulkes, P. Jones. *Analyst*, **119** (1994) 937.
- [173] P. Chattopadhyay, C. Sinha, D. K. Pal. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 368.
- [174] M. C. Yebra-Biurrun, A. Bermejo-Barrera, M. P. Bermejo-Barrera. *Analyst*, **116** (1991) 1033.
- [175] M. C. Yebra-Biurrun, M. C. G. Dopazo, A. Bermejo-Barrera, M. P. Bermejo-Barrera. *Talanta*, **39** (1992) 671.
- [176] R. Saxena, A. K. Singh, D. P. S. Rathore. *Analyst*, **120** (1995) 403.
- [177] M. Kumar, D. P. S. Rathore, A. K. Singh. *Talanta*, **51** (2000) 1187.
- [178] O. Obollino, E. Mentasti, V. Porta, C. Sarzanini. *Anal. Chem.*, **62** (1990) 21.
- [179] P. K. Tewari, A. K. Singh. *Talanta*, **56** (2002) 735.
- [180] P. K. Tewari, A. K. Singh. *Analyst*, **125** (2000) 2350.
- [181] S. Blain, P. Appriou, H. Handel. *Analyst*, **116** (1991) 815.
- [182] S. Olsen, L. C. R. Pessenda, J. Ruzicka, E. H. Hansen. *Analyst*, **108** (1983) 905.

- [183] Z. Fang, S. Xu, Z. Zhang. *Anal. Chim. Acta*, **200** (1987) 35.
- [184] Z. Fang. *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991) 235.
- [185] V. Carbonell, A. Salvador, M. De la Guardia. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 529.
- [186] E. Chico-Guijarro, P. Yáñez-Sedeño, L. M. Polo-Díez. *Anal. Chim. Acta*, **199** (1987) 203.
- [187] E. Viana, M. J. Redondo, G. Font, J. C. Moltó. *J. Chromatogr.*, **733** (1996) 267.
- [188] T. I. M. S. Lopes, A. O. S. S. Rangel, R. P. Sartini, E. A. G. Zagatto. *Analyst*, **121** (1996) 1047.
- [189] E. Hosten, B. Welz. *Anal. Chim. Acta*, **392** (1999) 55.
- [190] Y. Zhang, P. Riby, A. G. Cox, C. W. Mcleod, A. R. Date, Y. Y. Cheung. *Analyst*, **113** (1988) 125.
- [191] M. T. S. D. Vasconcelos, M. F. C. Leal. *Anal. Chim. Acta*, **353** (1997) 189.
- [192] I. Karadjova. *Mikrochim. Acta*, **130** (1999) 185.
- [193] S. Armalis, G. Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **339** (1997) 155.
- [194] E. Bulska, M. Walcerz, W. Jedral, A. Hulanicki. *Anal. Chim. Acta*, **357** (1997) 133.
- [195] L. R. Bravo-Sánchez, B. San Vicente de la Riva, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. *Talanta*, **55** (2001) 1071.
- [196] M. Colognesi, O. Abollino, M. Aceto, C. Sarzanini, E. Mentasti. *Talanta*, **44** (1997) 867.
- [197] D. Rodríguez, P. Fernández, C. Pérez-Conde, A. Gutiérrez, C. Cámara. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349** (1994) 442.
- [198] V. A. Lemos, S. L. C. Ferreira. *Anal. Chim. Acta*, **441** (2001) 281.
- [199] M. Soyak, I. Narin, M. Dogan. *Anal. Lett.*, **30** (15) (1997) 2801.
- [200] S. N. Willie, H. Tekgul, R. E. Sturgeon. *Talanta*, **47** (1998) 439.
- [201] M. Shamsipur, F. Raouti, H. Sharghi. *Talanta*, **52** (2000) 637.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

La necesidad creciente de conservación y preservación del medio natural exige un riguroso control de diversos contaminantes, hecho que implica frecuentes determinaciones de especies potencialmente tóxicas en los diferentes medios, ya sea aire, agua o suelos. Esto ha impulsado las investigaciones dirigidas a mejorar los procedimientos analíticos existentes de manera tal que puedan suministrar información fiable, en tiempo real y en continuo de los diferentes parámetros de interés medioambiental.

La amplia experiencia alcanzada por nuestro grupo de investigación en el desarrollo de electrodos potenciométricos selectivos a diferentes iones, así como en el diseño y construcción de sistemas analíticos automatizados, nos permitió iniciar a mediados de los años 80 una estrecha colaboración con el grupo AGBAR (Sociedad General de Aguas de Barcelona) que terminó consolidándose con la firma de un convenio en el año 1993, el cual se mantiene vigente actualmente. En el marco de este convenio se han desarrollado una serie de analizadores como el AQUAMONIA (determinación de amonio), el AQUANITRA (determinación de cloruros y nitratos) y el AQUATENS (determinación de tensoactivos aniónicos), los cuales se encuentran ya instalados en estaciones automáticas de alerta en diversas cuencas hidrográficas del país.

El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de un analizador automático para el control de plomo en redes de distribución de agua potable y en muestras contaminadas de suelos. El control de este parámetro es de vital importancia si consideramos los efectos adversos que causa este metal tóxico en la salud humana.

Este trabajo se enmarca dentro del acuerdo de colaboración existente con el Grupo AGBAR y ha tenido la colaboración de la empresa filial ADASA SISTEMAS S.A., y el Laboratorio de Control Analítico de la Sociedad General de Aguas de Barcelona.

El diseño inicial para el analizador automático propone el uso de la técnica de análisis por inyección en flujo con detección potenciométrica, concretamente el uso de electrodos selectivos de iones, además de incorporar metodologías auxiliares como es el caso de la extracción en fase sólida. Las pautas que dirigirán este trabajo son las siguientes:

1. Desarrollo, construcción y evaluación de electrodos selectivos de ion plomo de configuración convencional
2. Desarrollo, optimización y evaluación de diferentes sistemas FIA en continuo, donde serán integrados electrodos selectivos de iones de configuración tubular
3. Establecimiento de una metodología de trabajo para la caracterización on-line de diferentes materiales usados para efectuar la preconcentración del ion plomo
4. Desarrollo, optimización y evaluación del sistema FIA que incorporará un procedimiento on-line de preconcentración y purificación del analito mediante una extracción en fase sólida
5. Y por último se validarán los resultados suministrados por el analizador desarrollado en el análisis de diferentes tipos de muestras reales con los obtenidos utilizando métodos estándares de análisis.