



# Avances en instrumentación analítica aplicada a Higiene Industrial

X. Guardino, M. J. Berenguer, A. Freixa, E. Gadea, A. Martí, A. Pascual y M.G. Rosell

Centro Nacional de Condiciones de Trabajo.  
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

## Introducción

La evolución permanente a que está sometida la química analítica instrumental, en cuyo campo aparecen continuamente nuevas técnicas e instrumentos, afecta, naturalmente, a la Higiene Analítica como parte que es de dicha área técnico-científica. El desarrollo de las distintas técnicas no es, evidentemente, el mismo. Algunas han alcanzado un grado de madurez elevado y las innovaciones las afectan sólo en mejoras informáticas o de conexión con otras, como por ejemplo la Espectrofotometría de Absorción Atómica o la Cromatografía de Gases. Otras, como ciertas áreas del Electroanálisis o la Cromatografía Líquida de Alta Resolución aún experimentan innovaciones importantes. Por lo que se refiere a otras técnicas de más reciente aparición, se hace difícil una predicción de su posible evolución.

La Cromatografía de Gases y, a continuación, la Cromatografía Líquida de Alta Resolución siguen siendo las técnicas analíticas más empleadas en Higiene Industrial para la valoración de contaminantes en aire. En la tabla 1 se presenta el número de muestras analizadas durante el año 1987 en los laboratorios de Higiene del CNCT de Barcelona. En ella se puede observar que las técnicas más empleadas, aparte de las citadas, son la Espectrofotometría de Absorción Atómica, la Difracción de Rayos X (prácticamente sólo para la determinación de sílice), Espectroscopia UV-Visible (colorimetría), Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (apoyo cualitativo a Cromatografía de Gases, como detector de ésta y para análisis de productos industriales) y Microscopía Óptica (amianto).

A continuación se exponen y comentan las novedades aparecidas en las diferentes técnicas que puedan afectar al ámbito de la Higiene Analítica. No se hace referencia al campo toxicológico, aunque es evidente que mejoras estrictamente instrumentales afectarán tanto a la determinación de contaminantes en aire como en fluidos biológicos o parámetros relacionados.

## Técnicas Cromatográficas

### Cromatografía de Gases

La novedad más importante en Cromatografía de Gases es quizás la aparición de las columnas semicapilares de 530 y 750 micras de diámetro, que han resultado muy indicadas para resolver algunas de las mezclas que aparecen tradicionalmente en Higiene Anali-

tica. En el aspecto cuantitativo presentan mayor rendimiento que las capilares, utilizándose éstas mayoritariamente en la resolución de problemas cualitativos. Una ventaja importante que ha propiciado su rápida introducción es que con un sencillo (y barato) adaptador se pueden acoplar a un cromatógrafo convencional. En general, se considera que va a mantenerse el uso de los tres tipos de columnas (relleno, capilares y semicapilares) en función de sus diferentes prestaciones, aunque algunos autores como Grob (Int. Lab., 1988) no se explican su éxito.

Tabla 1

**MUESTRAS AMBIENTALES ANALIZADAS EN EL LABORATORIO DE HIGIENE ANALITICA DEL CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO DE BARCELONA DURANTE 1987**

COORDINACION DE ANALISIS AMBIENTALES Y BIOLÓGICOS			
CROMATOGRAFIA DE GASES	1.360	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	230
CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION	323 (1)	FLUORESCENCIA DE RAYOS X	70
DIFRACCION DE RAYOS X	309	GRAVIMETRIA	70
ESPECTROFLUORIMETRIA	14	MICROSCOPIA OPTICA	165
ESPECTROMETRIA DE MASAS (CG-EM)	176	POLAROGRAFIA	40 (2)
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	461	POTENCIOMETRIA	28
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	4	VOLUMETRIA	12
ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	0		

(1) Sólo el primer semestre. Incluye CLAR Iónica.  
 (2) Técnica recién incorporada. En periodo de puesta a punto.

En cuanto a fases estacionarias hay que destacar dos aspectos: La utilización de fases ligadas y el aumento en la calidad de la preparación comercial de las columnas capilares tanto en cuanto a número de fases disponibles como a mayor duración (menos envejecimiento), sujeta naturalmente, a la calidad del gas portador y a las características de las muestras inyectadas.

Desde el punto de vista estrictamente instrumental debe destacarse la no aparición de nuevos detectores "competitivos". El de fotoionización y el de electroconductividad no han aumentado prácticamente su campo de aplicación, mientras el álcali-FID es cada vez más utilizado. Por otro lado, debe señalarse el desarrollo de nuevos inyectoros para columnas capilares, destinados especialmente a minimizar en lo posible la "discriminación" de la muestra y el diseño de aparatos más compactos y completos y más cómodos de manejar, aunque menos modulares.

El tratamiento de los resultados analógicos del cromatógrafo ha experimentado un avance muy importante desde la aparición de integradores y sistemas de tratamiento de datos que permiten el re-análisis de la muestra una vez concluido el proceso cromatográfico. Este aspecto es muy importante en los laboratorios en que, como el del Centro Nacional de Condiciones de Trabajo se reciben muchas muestras sin información sobre su origen ni indicaciones cualitativas.

Han aparecido en el mercado algunos nuevos inyectoros automáticos de muestras que mejoran las prestaciones de los existentes, aunque ciertos modelos siguen presentando problemas mecánicos y de estabilidad.

Un aspecto a reseñar también son los instrumentos que incluyen un sistema de desorción térmica, y concretamente el ATD-50 de Perkin Elmer, que siguen siendo ampliamente utilizados con buenos resultados, aunque no se han introducido en nuestro país.

La utilización de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier como detector en Cromatografía de Gases (CG-IRTF) presenta la posibilidad de disponer de un detector específico "a medida" siempre y cuando, naturalmente, se trate de compuestos con bandas de absorción en el infrarrojo suficientemente diferenciables. Su utilización en Higiene Analítica es previsible a corto plazo como una alternativa más de detector cromatográfico de altas prestaciones, comparable, en cierta medida a la Espectrometría de Masas.

Finalmenté, y como curiosidad, cabe destacar los trabajos de Nygren (J. Anal. At. Spectrom., 1987) en los que se utiliza como detector de un sistema de Cromatografía de Gases con columnas capilares, un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito.

### Cromatografía Líquida de Alta Resolución

En el campo de la Química Analítica la Cromatografía Líquida de Alta Resolución sigue su rápido desarrollo que afecta también al área de Higiene Industrial. En la última edición de los métodos analíticos del NIOSH aparecen ya 16 métodos basados en la CLAR como técnica analítica instrumental. En los métodos de la OSHA, son 19 de 54 en compuestos orgánicos y 9 de 20 en inorgánicos (Cromatografía Iónica) los que se basan en dicha técnica. Las ventajas que presenta su utilización en Higiene Analítica para ahorrarse muchos procesos de derivación engorrosos y a veces poco reproducibles y para sustituir a técnicas colorimétricas poco específicas y no automatizables la han colocado en un lugar importante dentro de las técnicas analíticas aplicadas a la Higiene Industrial.

Por lo que hace referencia a los sistemas de bombeo no se aprecian novedades especiales. En cuanto al diseño de los instrumentos y sistemas de tratamiento de datos debemos recurrir a lo dicho anteriormente para la Cromatografía de Gases.

La extensión del uso del detector UV Diode Array (lo suministran ya diferentes fabricantes) representa su consolidación como detector UV variable. La utilización del detector Electroquímico y del de Conductividad sigue extendiéndose. En el primer caso hay que citar el tema de los isocianatos por su importancia en Higiene Industrial y por la novedad que presenta el sistema de doble detección. En cuanto al Conductimétrico, empleado en Cromatografía Iónica, debe señalarse que si se destina un aparato exclusivamente a análisis de este tipo, es recomendable la adquisición de un Cromatógrafo Iónico (con columna supresora), puesto que a la larga se obtendrá un rendimiento mayor. Sin embargo, nuestra experiencia en la determinación de aniones en aire empleando un aparato convencional con detector Conductimétrico (sin columna supresora) es muy positiva (Guillot, Int. J. Environ. Anal. Chem., 1986). La conexión entre la Cromatografía Líquida de Alta Resolución y la

Espectrometría de Masas va siendo más utilizada, una vez se van resolviendo los problemas de transferencia de las sustancias eluidas y la eliminación del disolvente. Las referencias bibliográficas a este acoplamiento, muy utilizado en la caracterización de sustancias biógenas son aún muy reducidas en el campo de la Higiene Analítica. También han aparecido trabajos referentes a la utilización de la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier como sistema de detección en CLAR, estando ya comercializado un detector.

En conjunto se puede afirmar que la Cromatografía Líquida de Alta Resolución va ocupando un espacio primordial dentro de las técnicas empleadas en Higiene Analítica. Al aumentar su versatilidad con el perfeccionamiento de columnas y detectores dispone de un campo propio dentro de las técnicas cromatográficas que, al menos a corto término, continuará ampliándose.

## Otras técnicas cromatográficas

La Cromatografía en Capa Fina, incluso la de Alta Eficacia, no es prácticamente utilizada en Higiene Analítica. En su momento pareció que podía ser un buen procedimiento para la determinación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos por su bajo coste y las mejoras en los procesos de cuantificación que surgieron, sobre todo con la aplicación de técnicas fluorimétricas, pero el desarrollo de la CLAR ha invadido su área de actuación en este campo. Las otras técnicas cromatográficas (columna, papel, etc.) tampoco son utilizadas.

La Cromatografía de Fluido Supercrítico (CFS), en cambio, es una técnica que al parecer presenta un gran interés en todos los campos analíticos. En los últimos cinco años, el número de artículos científicos aparecidos sobre ella se ha multiplicado por diez.

La CFS utiliza como portador un fluido en estado supercrítico (por encima de la presión y la temperatura críticas). En estas condiciones se logra un fluido de densidad 200-500 veces superior a la fase gas y de entre 1/3 y 1/5 de la de la fase líquida. Presenta una combinación de las ventajas de la CG y la CLAR: Escasa difusión en la fase móvil (mucho menor que en CG), poca resistencia en la transferencia de materia (menor que en CLAR), poca pérdida de carga (menor que en CLAR), gran solubilidad y posibilidad de cualquier tipo de detector y de columna (de CGS o de CLAR, según el fluido). Como fluido se pueden utilizar diferentes compuestos, siendo el más utilizado el CO<sub>2</sub>. También se pueden emplear mezclas y se trabaja normalmente con gradiente de presión. Es ideal para separaciones de compuestos muy lábiles y de elevado peso molecular y frente a la CLAR presenta las ventajas de mayor eficacia, menor tiempo de análisis y mayores posibilidades de detección.

Para aplicar la CFS debe disponerse de un aparato específico con sistema de bombeo de alta presión y control de temperaturas amplio. Permite la utilización de columnas capilares rellenas (máxima eficacia) y se han descrito aplicaciones con todos los detectores de CG y CLAR. También se han descrito acoplamientos con FT-IR (Martin J. Chrom. Sci., 1985 y Jordan, J. Chrom. Sci., 1986), con EM (Huang, Chromatographia, 1988 y Kalinosky, Anal. Chem, 1988) y RMN (Arlen, Anal. Chem. 1988). Molina (Anal. Chem., 1987) describe un procedimiento para la determinación de compuestos solubles de Cr VI con ésta técnica.

## Espectrometría de Masas

La utilización de la Espectrometría de Masas en los laboratorios de Higiene Industrial está creciendo a un ritmo ininterrumpido en estos últimos años. Como ya se ha comentado, está muy desarrollada su combinación con la Cromatografía de Gases (GC/MS), se observa un rápido aumento en las aplicaciones en combinación con la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (LC/MS) y se empieza a sugerir aplicaciones en combinación con la Cromatografía de Fluido Supercrítico (SFC/MS). El progreso que ha experimentado últimamente al acoplamiento LC/MS se debe principalmente a la aparición de nuevas interfases como es el caso de las basadas en la tecnología de háces de partículas que complementan a las de tipo Thermospray y que están logrando superar, desde el punto de vista instrumental, los problemas de acoplamiento existentes. Las mejoras técnicas de los últimos años ha permitido también la unión de la Cromatografía de Gases con a Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier y con la Espectrometría de Masas (GC/IR/MS), ya sea en serie o en paralelo, combinación para la cual algunos autores pronostican un futuro muy prometedor.

Está aceptado que la utilización de un cromatógrafo de gases, equipado con columnas capilares, acoplado a un espectrómetro de masas es uno de los sistemas de mayor resolución, en el campo de análisis de compuestos orgánicos, de que se puede disponer en la actualidad. Estas posibilidades se han visto reforzadas con la aparición en el mercado de equipos muy versátiles, tanto de sector magnético como cuadrupolos, que permiten la producción de espectros no sólo por impacto electrónico (EI) sino que posibilitan la obtención de espectros mediante ionización química (CI) positiva o negativa, lo cual es de gran importancia a la hora de analizar una amplia variedad de compuestos, como ocurre en Higiene Analítica. Importa también destacar la comercialización de aparatos con geometrías aptas para la obtención de espectros de masas MS/MS y la difusión en el mercado de las Trampas de Iones que permiten disponer de detectores de masas de buena sensibilidad.

La utilización rutinaria de estas técnicas está favorecida por la disponibilidad de sistemas de tratamiento de datos (GC/MS/DS) que permiten, a través de un ordenador, no sólo el control total del sistema, incluyendo un inyector automático, registro continuo y almacenamiento de espectros, sino también su posterior estudio a través de la reconstrucción del cromatograma a partir de la corriente total de iones (TIC), la generación de los cromatogramas de masas, la búsqueda de los espectros en una librería de referencia, etc... La especificidad y selectividad de la técnica está también aumentada por la facilidad y mayor sencillez que permiten los modernos instrumentos en la detección selectiva de iones, como multidetectores de Cromatografía de Gases.

El tratamiento de un elevado número de muestras se puede satisfacer con muestreadores automáticos convencionales o de Espacio de Cabeza (Head Space), que en nuestro laboratorio se está revelando muy útil en el análisis cualitativo de componentes volátiles de muestras industriales de matriz compleja.

Han aparecido recientemente en la bibliografía referencias que utilizan la Espectrometría de Masas para



determinación de nitrosaminas en diferentes puestos de trabajo (Cooper AIHAJ, 1987), HAP en plantas de fabricación de carburo de silicio (Dufresne, AIHAJ, 1987), descomposición de espumas de poliuretano (Krzymien, AIHAJ, 1987) y cloruro de vinilo en humos de soldadura de PVC (Williamson, AIHAJ, 1987).

### **Espectrofotometría de Absorción Atómica**

La Espectrofotometría de Absorción Atómica sigue siendo la técnica tradicional para la determinación cuantitativa de metales en aire. Si bien el funcionamiento básico de la técnica sigue siendo, obviamente, el mismo, en los últimos años se han producido notables innovaciones tanto en el campo puramente "técnico-analítico" (STPF, Efecto Zeeman) como en el campo de la automatización, en el que se ha alcanzado un nivel muy elevado.

En el análisis por cámara de Grafito (GF) ha resultado muy importante la introducción y desarrollo de modificadores de matriz y tubos pirolíticos con plataforma de L'VOV (sistema STPF), que han permitido mejorar notablemente los límites de detección y eliminar las interferencias de matriz.

Los sistemas de corrección de fondo (Absorción Molecular) también han variado con la extensión de la inclusión del efecto Zeeman, que permite una corrección muy buena en todo el abanico de longitudes de onda. La utilización de este sistema es muy útil en el análisis por Cámara de Grafito. Recientemente, algunas marcas utilizan el sistema Smith-Hieftje, que se basa en el desdoblamiento producido en las bandas de emisión cuando una lámpara trabaja a alta densidad.

Desde hace unos años se ha incorporado al análisis de metales la Espectrometría de Emisión de Plasma Inducido (ICP: Inductively Coupled Plasma). Consiste en la utilización de una antorcha de plasma (generalmente Ar) como fuente de átomos ionizados. La sensibilidad obtenida es semejante a la llama, aunque permite determinar ciertos elementos refractarios (Boro, Wolframio, Vanadio y Tierras Raras) que presentan una sensibilidad muy pobre utilizando la EAA convencional.

La elección de un sistema u otro (EAA, GF o IPC) dependerá de varios factores, tales como el volumen de muestra, sensibilidad requerida, número de elementos a analizar, etc. Así pues, como el ICP permite un análisis multielemental, será recomendable para aquellos casos en los que se disponga de un gran volumen de muestra, se tengan que determinar varios elementos (10 ó más) en cada una y no sea necesario un bajo límite de detección. En cambio, si se dispone de poco volumen de muestra y se precisan bajos límites de detección sigue siendo recomendable la utilización de la Cámara de Grafito.

Una novedad en el análisis de trazas que permite aunar las ventajas del análisis multielemental del ICP y los límites de detección de la GF es el acoplamiento ICP-MS (Emisión de Plasma Inducido Acoplada - Espectrometría de Masas). En el ICP-MS se utiliza el plasma como fuente de ionización de la muestra y los iones formados se introducen en el sistema analizador de masas cuadrupolar, donde se separan en relación a la masa-carga y aún fácilmente detectados. La utilización de ésta técnica permite detectar, además de los elementos propios del ICP, fluor, cloro, bromo y carbono. Los límites de detección son similares a los de la Cámara de Grafito, permitiendo realizar análisis isotópicos y efectuar técnicas de disolución isotópica. Por el momento no se ha descrito ninguna aplicación de esta técnica en Higiene Analítica, aunque creemos que abre grandes posibilidades en el análisis de algunos elementos.

### **Espectroscopía Ultravioleta-visible**

Aunque el diseño de la óptica de los espectrofotómetros ha sufrido pocas modificaciones en los últimos años, si se pueden destacar avances importantes en las prestaciones de los nuevos equipos. La mayoría llevan incorporado un microprocesador y existen en el mercado sistemas operativos y softwares de un grado muy variable de sofisticación. Entre las características técnicas que ofrecen los nuevos aparatos, que proporcionan mejores resultados en cuanto a sensibilidad y precisión, cabe destacar las siguientes: Mayor rango espectral y de registro, anchura de banda espectral variable, velocidad de barrido mucho más rápida, corrección de la línea de base automática con eliminación del ruido de fondo y memorización de la misma, manipulación de espectros con diferentes operaciones y doble monocromador.

La novedad más significativa es el diseño óptico del Diode Array o Espectrofotómetro de Diodos en Circuito Integrado que consigue mayor sensibilidad mejorando la relación señal/ruido y mayor reproducibilidad por el propio sistema de diodos fijos que permite la reproducción exacta de las mediciones efectuadas en cualquier punto de la curva.

Con los aparatos de nuevo diseño se mejoran algunas

determinaciones características de la Higiene Analítica como la de isocianatos por el método de Marcali.

## Microscopía Óptica y Electrónica

La Microscopía Óptica sigue siendo la técnica habitual en la determinación de fibras de amianto en aire. La utilización de microscopios ópticos más modernos, de cámaras de televisión y monitores de alta resolución y multivisores ha representado una mejora importante, sobre todo desde el punto de vista de formación de técnicos en evaluación de la presencia de fibras de amianto.

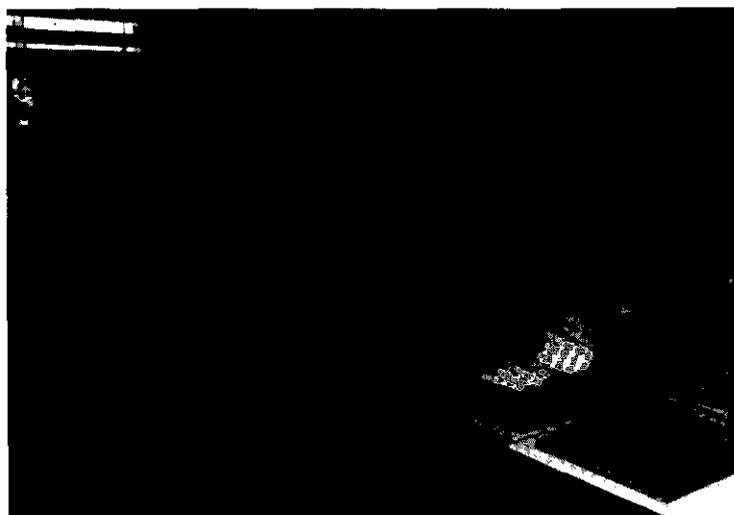
En nuestra opinión, no parece que los procedimientos automatizados de análisis de imagen, microscopía electrónica e instrumentos de conteo automático hayan logrado desplazar de una manera importante la utilización del microscopio de contraste de fases. Sin embargo, en la bibliografía aparecida últimamente, se observa una tendencia declarada a la recomendación de estos sistemas más modernos. Baron (AIHAJ, 1987), sugiere que el equipo perfecto para el conteo de fibras es el Magiscan-2 (M-2) porque reduce la fatiga y el elemento subjetivo del operador, aunque existen los problemas de su precio frente al microscopio óptico por contraste de fases (PCM) y de la necesidad de búsqueda del plano focal; como conclusión, considera el M-2 como muy adecuado para estudios de investigación que requieran precisión y estabilidad. Snyder (AIHAJ, 1987) presenta unos resultados de respuesta analítica entre STEM (Microscopio electrónico de transmisión y barrido) y PCM de 53:1 para el crisotilo y de 10:1 para amosita y anfíboles, recomendando el STEM para la determinación de crisotilo en aire; de la misma opinión es Warner (Anal. Chem., 1988) que sugiere la utilización de la Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la determinación de amianto en aire. La AIHA ha anunciado, para el año 1989, la puesta en marcha de un programa de acreditación para los laboratorios que utilizan la TEM para la determinación de amianto en aire.

## Difracción y Fluorescencia de Rayos X

En general, en cuanto a las técnicas de Difracción y Fluorescencia de Rayos X, los nuevos aparatos presentan evidentes mejoras en cuanto a tiempo de análisis y de dedicación en general. Las prestaciones a nivel analítico de la Difracción de Rayos X siguen siendo, en gran parte, las mismas. No ocurre lo mismo en la Fluorescencia de Rayos X, donde las mejoras en los sistemas de detección (Detectores EDAX de amplio espectro) aumentan considerablemente la sensibilidad de la técnica.

## Técnicas de Electroanálisis

La utilización de los electrodos específicos sigue manteniéndose al mismo nivel por las especiales características de especificidad, sencillez en el manejo y bajo coste. Los nuevos equipos están muy automatizados y son conectables a computadores, lo que hace aumentar sus prestaciones. Por otro lado, también presentan nuevas mejoras en sensibilidad y rapidez de respuesta. Ac-



tualmente existen equipos con doble canal para mediciones de dos parámetros simultáneamente, lo que presenta una ventaja importante en el análisis de mezclas complejas.

Durante los últimos años, las técnicas electroquímicas como la Polarografía y la Amperometría de Redisolución Anódica (ésta última conocida en inglés como la Anodic Stripping Voltametry), han tenido un gran resurgimiento gracias a los progresos en el campo de la electrónica, combinados con un conocimiento más amplio de las reacciones de los electrodos y de las técnicas de medida.

Las técnicas polarográficas constituyen hoy en día una alternativa equivalente y a veces incluso superior a otras técnicas analíticas tradicionales mucho más costosas económicamente. Su elevada precisión y sensibilidad, unidas a sus posibilidades analíticas tanto en el campo orgánico como en el inorgánico y en matrices muy diversas (aire, aguas, residuos, muestras biológicas, etc.) han hecho que estas técnicas se hayan introducido en muchas áreas de análisis.

En Higiene Analítica son bastantes los métodos analíticos desarrollados que se basan en técnicas polarográficas. Baste señalar que en la colección de métodos propuestos por NIOSH, existen un total de 18, de los cuales 7 se refieren a contaminantes en aire (formaldehído, crotonaldehído, arsénico, antimonio, etc.). En la última edición de métodos OSHA, se incluyen también 4 métodos analíticos basados en técnicas polarográficas (formaldehído, cromo VI, monóxido y dióxido de nitrógeno y sulfuro de hidrógeno).

Actualmente en el CNCT de Barcelona se está trabajando en esta línea, aplicando la Polarografía a la determinación de cromo en sus diferentes grados de oxidación, especialmente diferenciando Cr III y Cr VI (Proyecto CT-124) y en la determinación de aldehídos, concretamente formaldehído (Proyecto CT-120).

Las posibilidades futuras de las técnicas polarográficas en Higiene Analítica, se podrían situar en el campo de los aniones, compuestos organometálicos, sulfuros (mercaptanos), nitrogenados (nitrosaminas), insecticidas, fungicidas, etc., y todas aquellas sustancias cuyas moléculas disponen de grupos funcionales activos susceptibles de oxidación-reducción.