



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIAS, TECNOLOGÍA Y  
GESTIÓN AMBIENTAL**

***FACULTAD DE CIENCIAS***

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**Curso 2014-2015**

**Orientación: Profesional**

**“Experiencia profesional en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. Departamentos de Calidad del aire y Calidad del Agua.”**

**“Experiencia profesional no Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. Departamentos de Calidade do aire e Calidade do Auga.”**

**“Professional experience in Environment Laboratory of Galicia. Departments of air quality and water quality.”**

**Sonia Quintela Lodeiro**

**Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia**

***Tutor entidad:* M. Asunción Marchante Hernández**

***Tutor académico:* Soledad Muniategui Lorenzo**

**Julio, 2015**



# HOJA DE CONFORMIDAD

Este apartado está dedicado a declarar la conformidad tanto por el autor de la memoria, como la de los tutores de la entidad y la universidad. Por una parte el tutor de la empresa con su firma consta que ha revisado dicha memoria y que está de acuerdo con lo expuesto en este documento, así como con la prevención de la ley de protección de datos según la Ley Orgánica 15/1999, de 13 de diciembre, publicada en <<BOE>> núm. 298, de 14/12/1999. Por otra parte el tutor de la universidad con su firma hace constar que ha revisado la memoria y que la alumna Sonia Quintela Lodeiro está preparada para defender su Trabajo Fin de Máster. Para que conste:

<p>Soledad Muniategui Lorenzo -Catedrática de la UDC. -Tutor de la UDC.</p> <p>Firma:</p>  <p>Fecha:</p>	<p>María Asunción Marchante Hernández -Jefe del departamento de Calidad del Aire. -Tutor en la empresa LMAG.</p> <p>Firma:</p>  <p>Fecha:</p>
--	---

<p>Sonia Quintela Lodeiro -Autora de la memoria -Alumno de la UDC</p> <p>Firma:</p>  <p>Fecha:</p>
--

# AGRADECIMIENTOS

---

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a las tutoras de este proyecto M<sup>a</sup> Asunción Marchante Hernández y Soledad Muniategui Lorenzo por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua. Agradecerle a Mercedes Barriada la ayuda y el apoyo ofrecido en ausencia de mi tutora en el laboratorio.

Agradecer al Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG) haberme permitido realizar las prácticas en sus instalaciones y darme la oportunidad de aprender nuevas técnicas, de utilizar equipos instrumentales muy variados y colaborar en los diferentes ámbitos del trabajo. A Erea, Neira y Julio por enseñarme el funcionamiento de los diferentes equipos. A las chicas del laboratorio, Ana, Pili, Susana y Tania, por la paciencia y dedicación en las explicaciones de las diferentes técnicas. En general, a todos los compañeros por la buena acogida y por compartir sus conocimientos.

A mis compañeros de máster por las buenas experiencias vividas juntos y las amistades creadas.

A mi familia y amigos por el apoyo ofrecido, sobre todo a mis padres y hermana por su cariño y ayuda.

# ÍNDICE

---

RESUMEN.....	1
Resumen.....	1
Resumo.....	2
Abstract.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
Funciones y competencias del LMAG .....	4
Campos de actividad del LMAG.....	5
Participación en proyectos de investigación .....	6
Participación en grupos de trabajo y redes temáticas.....	6
Centro de formación y practicas .....	6
Plan Proxecta .....	7
Organización y recursos.....	7
Pruebas que se realizan.....	8
Red de la calidad del aire.....	8
TRABAJOS REALIZADOS.....	10
DEPARTAMENTO DE CALIDAD DEL AIRE .....	10
Trabajo de campo.....	10
Toma de muestras de la fracción PM10 y PM2.5 de la materia particulada en suspensión.....	10
Técnicas realizadas en el laboratorio .....	12
Determinación de las fracciones PM10 y PM2.5 de la materia particulada en suspensión.....	12
Medición de la concentración de Benzo(a)pireno y otros PAHs en el aire ambiente .....	14
Determinación de metales en filtros en soportes de muestreo de aire ambiente por ICP-MS.....	18
Medición de la concentración de Sodio en filtros de PM10 por cromatografía iónica .....	21
Trabajo de oficina .....	24
Informe de la intercomparación del equipo automático de PM10 con el método gravimétrico .....	24
Informe de los hidruros aromáticos policíclicos .....	26
Informe de los metales.....	27
Trabajos con el paquete OpenAir en R.....	29

DEPARTAMENTO DE CALIDAD DEL AGUA.....	31
Trabajo de campo.....	31
Toma de muestras de los captadores de deposición .....	31
Técnicas realizadas en el laboratorio .....	33
Preparación de muestras de agua objeto de ensayo.....	33
Parámetros físico-químicos .....	34
Determinación de nitritos por espectrometría UV-VIS: Método de la sulfanilamida .....	36
Determinación de nitratos por espectrometría UV-Vis. Método del salicilato sódico. ....	38
Determinación de cromo (VI) por espectrofotometría UV-Vis: Método con difenilcarbocida.....	40
Determinación de elementos en agua por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	42
Determinación de mercurio en aguas por espectrometría de fluorescencia atómica .....	45
Determinación de Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> y Ca <sup>+</sup> por cromatografía iónica.....	47
Determinación de F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> por cromatografía iónica.....	49
Determinación de triazinas y fenilureas por LC/MS/MS.....	51
Determinación de cloroalcanos (C10-C13) por CG/μECD.....	54
Determinación de compuestos orgánicos volátiles mediante CG-MS.....	58
Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles mediante SPME-CG-MS/MS .....	61
Determinación de difenilétres bromados mediante SPME-CG-MS/MS .....	64
Determinación de compuestos fenólicos mediante HS-SPME-CG/MS.....	68
Determinación de di(2-etilhexil)ftalato mediante SPME-CG/MS.....	71
Pluviometría.....	74
Determinación de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn en muestras de precipitación mediante ICP-AES .....	76
MUESTRAS SÓLIDAS.....	78
Preparación de muestras sólidas objeto de ensayo .....	78
Determinación del contenido de humedad y materia seca en muestras sólidas .....	80
Determinación de las cenizas y del contenido de materia orgánica en muestras sólidas .....	81
OTROS TRABAJOS REALIZADOS .....	82
Calibración y verificación de las balanzas.....	82
Calibración y verificación del material volumétrico.....	83

Preparación de reactivos.....	83
Organización de neveras y reactivos.....	83
RELACIÓN DE PROBLEMAS PLANTEADOS Y EL PROCEDIMIENTO SEGUIDO PARA SU RESOLUCIÓN .....	84
Medición de la concentración de Benzo(a)pireno y otros PAHs en el aire ambiente .....	84
Determinación de triazinas y fenilureas por LC/MS/MS.....	84
Determinación de mercurio en aguas por espectrometría de fluorescencia atómica .....	84
Pipeta eVol .....	85
CONCLUSIONES Y VALORACIÓN PERSONAL DE LAS PRÁCTICAS.....	86
ANEXO .....	87
Tabla de compuestos volátiles analizados en el procedimiento PA/LMAG/33. ....	87
Tabla de compuestos semivolátiles analizados en el procedimiento PA/LMAG/36. .....	87
Tabla de compuestos bromados analizados en el procedimiento PA/LMAG/39.....	88
Tabla de compuestos fenolicos analizados en el procedimiento PA/LMAG/41. ....	88



# RESUMEN

---

## **Resumen**

En esta memoria se presenta el trabajo llevado a cabo durante las prácticas realizadas en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), en los departamentos de Calidad del aire y Calidad del agua.

En el departamento de calidad del aire, he podido participar en todos los ámbitos de trabajo. Desde los trabajos de campo, observando cómo se realizan las recogidas del material particulado, pasando por el laboratorio donde he colaborado en la realización de los diferentes análisis (fracción PM10, fracción PM2,5, HAPs y metales), y la etapa final de trabajo de oficina, con el tratamiento de datos y la realización de diferentes informes que exige la unión europea (Informe de intercomparación del equipo automático de PM10 con el método gravimétrico, informe de metales e informe de hidrocarburos aromáticos policíclicos).

En el departamento de calidad del agua, he colaborado en el trabajo de laboratorio realizando los diferentes análisis necesarios en aguas (Cloro por un método colorimétrico, dureza por el método complexométrico con AEDT, nitritos y nitratos por un método colorimétrico, cationes y aniones por cromatografía iónica, metales por ICP-MS, metales en aguas de lluvia por ICP-AES, volátiles y semivolátiles por CG-MS, mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica,...) y salidas de muestreo (recogida de agua de lluvia). Además en algunas ocasiones se reciben muestras sólidas (lodos, sedimentos, suelos,...), estas suelen tener un pretratamiento diferente a pesar de que una vez acondicionadas se lleve a cabo el análisis utilizando las mismas técnicas que en las determinaciones de análisis de aguas.

He podido así trabajar en 29 procedimientos diferentes determinando más de 50 parámetros. Estos procedimientos son muy variados entre sí, habiendo desde sencillas técnicas físico-químicas (pH, dureza, cloro,...) hasta técnicas más complejas que incluyen la necesidad de equipos como HPLC, cromatografo de gases o espectrómetro de masas.

He tenido la oportunidad de trabajar con diferentes matrices (particulado atmosférico, agua, suelos, lodos,...), aprendiendo los diferentes aspectos que diferencian sus análisis y las diferencias que existen a la hora de trabajar con cada una de ellas.

Otra de las funciones aprendidas ha sido calibrar y verificar diferentes equipos y material de laboratorio, así como diversas tareas que deben realizarse en el día a día del laboratorio. He aprendido también a solucionar algunos problemas que pueden surgir con frecuencia en el laboratorio.

## Resumo

Nesta memoria presentase o traballo levado a cabo durante as prácticas realizadas no Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG), nos departamentos de Calidade do aire e Calidade do auga.

No departamento de calidade do aire, puíden participar en tódolos ámbitos de traballo. Dende os traballos de campo, observando como realizar as recollidas do material particulado, pasando polo laboratorio onde participei na realización dos diferentes análises (fracción PM10, fracción PM2.5, HAPs e metais), e a etapa final de traballo de oficina, co tratamento de datos e a realización de diferentes informes que esixe a unión europea (Informe de intercomparación do equipo automático de PM10 co método gravimétrico, informe de metais e informe de hidrocarburos aromáticos policíclicos).

No departamento de calidade da auga, colaborei no traballo de laboratorio realizando os diferentes análises necesarios en augas (Cloro por un método colorimétrico, dureza por un método complexométrico con AEDT, nitritos e nitratos por un método colorimétrico, catións e anións por cromatografía iónica, metais por ICP-MS, metais en augas de chuvia por ICP-AES, volátiles e semivolátiles por CG-MS, mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica,...), e saídas de mostraxe (recollida de auga de chuvia). Ademais en algunhas ocasións reciben mostras sólidas (lodos, sedimentos, solos,...), estas solen ter un pretratamento diferente a pesar de que una vez acondicionadas o análise realícese utilizando as mesmas técnicas que nas determinacións de análise de augas.

Puiden traballar en 29 procedementos diferentes determinando máis de 50 parámetros. Estes procedementos son moi variados entre si, atopando dende sinxelas técnicas físico-químicas (pH, dureza, cloro,...) ata técnicas máis complexas que inclúen a necesidade de equipos como HPLC, cromatografo de gases ou espectrómetro de masas.

Permitíuseme traballar con diferentes matrices (particulado atmosférico, auga, solos, lodos,...), aprendendo os diferentes aspectos que diferencian os seus análises e as diferenzas que existen a hora de traballar con cada unha delas.

Outra das funcións aprendidas foi calibrar e verificar diferentes equipos e material de laboratorio, así como diversas tarefas que deben realizarse no día a día do laboratorio. Aprendín tamén a solucionar algúns problemas que poden xurdir con frecuencia no laboratorio.

## **Abstract**

This report presents the work carried out during my internship in the Environment Laboratory of Galicia (LMAG), in the Air Quality and Water Quality departments.

In the Air Quality department, I have been able to participate in all the areas of work. Starting from field work, watching how the particulate material is collected, to the laboratory where I collaborated in several analyses (PM10 fraction, PM2.5 fraction, PAHs and metals). I was also able to collaborate in office work at the final stages of the process, performing data processing and some reports required by the European Union (Intercomparison of automatic equipment of PM10 report with gravimetric report, metals and polycyclic aromatic hydrocarbons report).

In the Water Quality department, I have collaborated in lab work performing several analyses to measure the required parameters of water (chlorine by a colorimetric method, hardness by a complexometric method with EDTA, nitrites and nitrates by a colorimetric method, cations and anions by ionic chromatography, metals by ICP-MS, rainwater metals by ICP-AES, volatile and semivolatile by GC-MS, mercury by atomic fluorescence spectrometry,...) and field sampling (collecting rainwater). In addition, solid samples (sludge, sediments, soils,...) are occasionally received these usually have a different pre-treatment even though, after preparation, analysis is carried out using the same techniques as in the water analysis determination.

I have been able to work in 29 procedures determining more than 50 parameters. This procedures differ from each other, from simple physicochemical techniques (pH, hardness, chlorine,...) to more complex techniques that require equipment such as HPLC, gas chromatograph or mass spectrometer.

I was allowed to work with different matrices (atmospheric particulate, water, soils, sludges,...), learning the specific aspects that differentiate their analysis and the distinctive features that apply when it comes to working with each one of them.

Another function learned was to calibrate and verify different equipments and laboratory material as well as various tasks which must be performed in the lab on a daily basis. I have also learnt to solve some problems that can frequently arise in the laboratory.

# INTRODUCCIÓN

---

**E**n esta memoria de Trabajo de fin de Máster, trataré de ilustrar la experiencia de mi paso por el Laboratorio de Medio Ambiente. Mi ocupación en esta organización pasó por ayudar y contribuir en todas las etapas que componen la determinación de la calidad del aire, así como en algunas de las etapas que componen la determinación de la calidad del agua.

A continuación especifico con más detalle el lugar que he ocupado durante el desarrollo de estas prácticas:

**Tabla 1: Datos de interés del laboratorio.**

<b>Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia (LMAG)</b>	
<b>Dirección</b>	Calle Torres Quevedo 3-5 A Grela (A Coruña)
<b>Departamento</b>	Calidad del aire y Calidad del Agua
<b>Tutor</b>	María Asunción Marchante Hernández
<b>Posición del tutor</b>	Responsable técnico. Análisis químico aire. Gravimetría.

En dicho emplazamiento existen tres laboratorios de la Xunta de Galicia:

- **Laboratorio de Medio Ambiente.**
  - ✓ Sede de A Coruña
- Laboratorio de Consumo.
- Laboratorio de metales preciosos

## **Funciones y competencias del LMAG**

El *Decreto 44/2012* del 19 de enero, por el que se establece la estructura orgánica de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras<sup>1</sup>; sitúa al LMAG como una unidad dependiente de la Subdirección General de Meteorología e Investigación.

Las funciones del LMAG, según este Decreto son las siguientes:

- Le corresponde las funciones encomendadas a la Subdirección General en lo que atañe al soporte analítico de las actuaciones de la secretaría general.
- En general, le corresponde prestarles asistencia así como desarrollar cualquier otra función que por razón de su competencia, le pueda encomendar la persona titular de la Subdirección General.

Por otra parte, el *Decreto 164/1999* del 27 de mayo, por el que se establecen las competencias y funciones del Laboratorio de Medio Ambiente<sup>2</sup>; establece que las competencias que le corresponden al Laboratorio son:

---

<sup>1</sup> España. Decreto 44/2012, de 19 de enero, por el que se establece la estructura orgánica de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras. BOE, 24 de enero de 2012, núm. 16, p. 3587.

- La realización de estudios, análisis e informes técnicos sobre establecimiento de parámetros, técnicas y procedimientos analíticos previstos en las normas medio ambientales, con las particularidades que establece el presente decreto y sin perjuicio de las competencias atribuidas a otros órganos administrativos por su normativa sectorial.
- La realización de labor investigadora de las técnicas, metodologías y modelos de analítica en consonancia con los avances científicos y disposiciones normativas aplicables.

### **Campos de actividad del LMAG<sup>3</sup>**

El principal objetivo del LMAG es promover y dar soporte a lograr un medio ambiente más saludable. Para conseguir este objetivo y dar cumplimiento a las funciones y competencias asignadas, el laboratorio se ocupa de:

- La realización de estudios, informes técnicos y análisis físicos, químicos, biológicos y edáficos sobre todos los procesos que generen degradación medioambiental, ya sean a la atmosfera, al medio acuático o la generación de residuos sólidos y la contaminación de suelos.
- La caracterización de vertidos urbanos e industriales, inmisiones y emisiones de acuerdo a la normativa vigente.  
Controlando el Registro Estatal de emisiones e fontes contaminantes (Registro EPER).  
Realizando el seguimiento de las emisiones a la atmosfera de las empresas situada en el territorio de Galicia (Registro Regade compuesto de los registros: COV, CAPCA, COP).
- El comprobar y supervisar los sensores en continuo y en tiempo real de que dispongan las instalaciones industriales para el control de sus emisiones e inmisiones y la verificación y validación de los patrones utilizados en la red de medición de Galicia.
- La coordinación, seguimiento y analítica de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire y las actuales redes de Calidad de Aguas, sin perjuicio de las competencias que correspondan a otros organismos públicos.  
<http://aire.medioambiente.xunta.es/>
- Gestionar la Rede de Observación Ambiental de Galicia (ROAGA), que incluye la red de seguimiento del estado ecológico de las aguas de Galicia.  
<http://www.siam.medioambiente.xunta.es/roaga>

---

<sup>2</sup> España. Decreto 164/1999, de 27 de mayo, por el que se establecen las competencias y funciones del Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia. BOE, 04 de junio de 1999, núm. 106, p. 6921.

<sup>3</sup>Xunta de Galicia. *Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras*. <[http://www.cmati.xunta.es/seccion-tema/c/Proteccion\\_do\\_medio?content=SX\\_Calidade\\_Avaliacion\\_Ambiental/Laboratorio\\_medio\\_ambiente/Introduccion/seccion.html](http://www.cmati.xunta.es/seccion-tema/c/Proteccion_do_medio?content=SX_Calidade_Avaliacion_Ambiental/Laboratorio_medio_ambiente/Introduccion/seccion.html)>[Consulta: 03 de junio de 2015].

- El contraste analítico y de referencia para la aplicación de los tributos medioambientales en los casos que le sean solicitados por los órganos sustantivos con competencias sectoriales en la gestión de dichos tributos.
- La información y asesoramiento de las mejores técnicas disponibles (MTD) en los procesos productivos con la finalidad de reducir y, en su caso, eliminar los efectos ambientales.
- Cuantos estudios, dictámenes o análisis le encargue la Consellería de Medio Ambiente relacionados con la problemática y la normativa medioambiental.

### **Participación en proyectos de investigación**

Debe además realizar una labor investigadora de las técnicas, metodologías y modelos de analítica en consonancia con los avances científicos y disposiciones normativas aplicables.

- Impacto de aportes atmosféricos de nutrientes orgánicos e inorgánicos a la Ría de Vigo, Proyecto IMAN (2007-2010).  
[www.meteogalicia.es/iman](http://www.meteogalicia.es/iman)
- METEO-XIS (2009-2012).
- Caracterización de la deposición total y de la fracción acuosa del material particulado atmosférico: relación material particulado y precipitación.  
<http://ancorim.aquitaine.fr/spip.php?lang=es>

### **Participación en grupos de trabajo y redes temáticas**

- Nacionales: Este laboratorio está integrado en el Subgrupo de Atmosfera de la Conferencia Sectorial de Medio, coordinada por el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino
- Internacionales: Participó en representación de España en los comités e trabajo de la red IMPEL.
- Grupo de Trabajo de Estado de las masas de agua continentales – MARM, confederaciones hidrográficas y demarcaciones intercomunitarias.
- Redes temáticas: El LMAG participa en RETEMCA, red ibérica de modelización de la contaminación atmosférica.  
<http://www.ciemat.es/mcaportal/>

### **Centro de formación y practicas**

El LMAG es una identidad colaboradora en la realización de prácticas tuteladas, tanto con las Universidades gallegas como con las Escuelas de Formación profesional, tanto ciclos formativos de grado medio como de grado superior.



## Plan Proxecta

El LMAG participa en el “Plan Proxecta”, una iniciativa de la Consellería de Cultura Educación e Ordenación Universitaria en colaboración con diferentes organismos dirigida a fomentar la innovación educativa en los centros a través de programas que desenvuelvan de forma paralela las competencias básicas y la educación en valores.

El LMAG participa en este plan con el programa educativo “Protexe o teu medio”. El programa pretende formar una comunidad global de profesores, alumnos y científicos trabajando en la tarea común de conocer mejor la calidad del aire y de las aguas.

## Organización y recursos

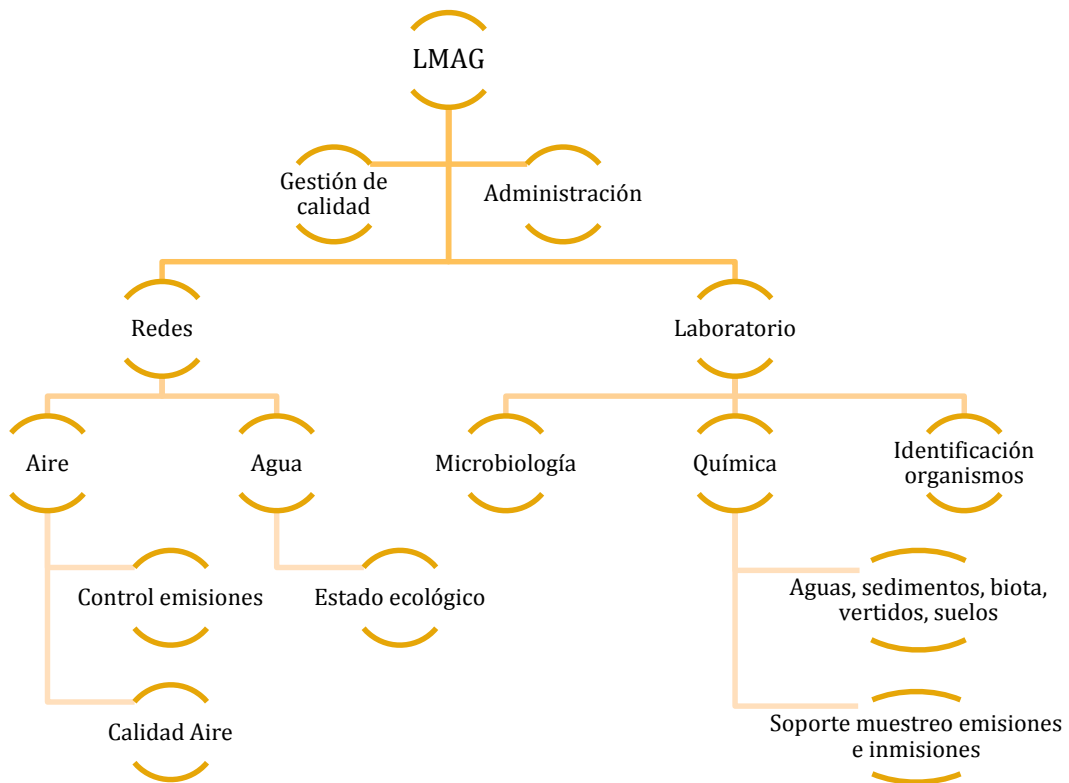


Figura 1: Diagrama organizativo

En la figura anterior se observa el diagrama organizativo del LMAG. Para realizar las tareas y funciones asignadas, el LMAG consta de un equipamiento científico moderno y adecuado para el análisis de los diversos ámbitos ambientales, así como un grupo de profesionales cualificados con estudios en diversos campos de investigación ambiental, lo cual le permite abordar tan diversas tareas como la gestión de la Red de Calidad del Aire de Galicia, el análisis microbiológico de las aguas, la utilización de indicadores biológicos (flora y fauna), o la aplicación de métodos instrumentales basados en espectrometría y

espectroscopia atómica y molecular, para la detección y cuantificación de contaminantes en agua y aire ambiente.

El laboratorio está acreditado por ENAC como laboratorio de ensayo en el área de aguas y de atmosfera de acuerdo con los requisitos de la Norma UNE-EN-ISO 17025:2005 y para su sistema de gestión de la calidad para la prestación del servicio de evaluación de información de los datos oficiales procedentes de la red gallega de vigilancia de la calidad del aire ambiente y, para el mantenimiento de las estaciones de la red automática de vigilancia de la calidad del aire propiedad de la Xunta de Galicia, está certificado de acuerdo a la Norma ISO 9001:2008.

Actualmente el LMAG tiene dos sedes, una en Coruña especializada en el análisis químico y control del aire ambiente, y otra en Lourizán (Pontevedra) especializada en análisis biológico y control y vigilancia de la calidad de las aguas.

## **Pruebas que se realizan**

Cada procedimiento que se lleva a cabo en el laboratorio, está guardado por escrito con un número y un título asignado, estos procedimientos se revisan cada cierto tiempo para introducir los cambios necesarios. Los procedimientos internos que hemos utilizado en estas prácticas son los que se explican en la parte de trabajos realizados.

En el laboratorio se llevan a cabo algunos análisis que no poseen procedimiento interno escrito debido a la reciente utilización de esta técnica o procedimiento, o debido a que se trata de un análisis no rutinario.

## **Red de la calidad del aire<sup>4</sup>**

La red de calidad del aire de Galicia consta de dos tipos de estaciones, aquellas que dependen del laboratorio de la Xunta de Galicia y aquellas que son privadas, estas últimas pertenecen a empresas que por ley deben disponer de una o varias estaciones debido a su actividad y a su aporte de contaminantes a la atmósfera. Estas estaciones deben estar situadas teniendo en cuenta la orientación predominante del viento y por tanto la dirección más probable del contaminante una vez emitido a la atmósfera. Todos los datos, tanto los de la red de la Xunta de Galicia como los de la red privada, deben hacerse públicos.

---

<sup>4</sup> Xunta de Galicia.

*Meteogalicia*. <[http://www.meteogalicia.es/Caire/index.action?request\\_locale=gl](http://www.meteogalicia.es/Caire/index.action?request_locale=gl)>, [Consulta: 03 de junio de 2015]

Estaciones de muestreo de la Red Xunta de Galicia (Torre de Hercules – A Coruña, Riazor – A Coruña, Ferrol, Lugo, Mollabao – Pontevedra, San Caetano, Coia – Vigo, Ponteareas, Ourense y Laza).

Redes Privadas (Alúmina Española, S.A – San Ciprián, AlcoaInespal S.A. – A Coruña, Gas Natural SDG, SA – C.T.Sabón, Ferroatlántica Sabón, REPSOL, Endesa As Pontes, Gas Natural SDG, S.A – C.T. Meirama, Cementos Cosmos, S.A., PSA Peugeot Citroën, ENCE, S.A., FerroatlánticaCee – Dumbría, FINSA, SOGAMA, SGL Carbon, Megasa y Air Liquide).

# **TRABAJOS REALIZADOS**

---

## **DEPARTAMENTO DE CALIDAD DEL AIRE**

Este departamento se encarga de determinar la presencia en la atmósfera de contaminantes, en concreto en este laboratorio se encargan de determinar el material particulado, así como contaminantes que se encuentran en ellos.

A continuación expongo los diferentes sectores en los que he participado dentro de este departamento, que incluyen el trabajo de campo, el laboratorio y el trabajo de oficina.

### **Trabajo de campo**

He participado en los trabajos de campo que realiza el departamento de calidad del aire regularmente, estos trabajos consisten en visitas a las estaciones de calidad del aire por diferentes motivos, la más periódica son el cambio de filtros utilizados para la recogida de diferentes fracciones del particulado atmosférico.

Las estaciones de calidad del aire constan de analizadores automáticos de CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM10 y PM2.5, deben ser analizadores de referencia que vienen especificados en las respectivas Normas UNE. Constan también de captadores gravimétricos para la recogida de las diferentes fracciones del particulado atmosférico y de estación meteorológica.

#### *Toma de muestras de la fracción PM10 y PM2.5 de la materia particulada en suspensión*

Este procedimiento consiste en la toma de muestra de las fracciones de materia particulada en suspensión de diferentes estaciones gallegas, las estaciones en las el laboratorio hace esta toma de muestra son las pertenecientes a la red de la Xunta de Galicia además de algunas estaciones de empresas, ya que las empresas tienen la opción de hacer ellas mismas la toma de muestra o de que sea el laboratorio quien la realice.

El método normalizado por la Unión Europea para la determinación de partículas en suspensión requiere el uso de captadores gravimétricos (figura 2). Por tanto pese a disponer de captadores automáticos, que aportan datos cada 15 minutos, debe también disponerse del captador gravimétrico lo que implica tener que ir a colocar y retirar los filtros de forma manual periódicamente.



**Figura 2: Captador gravimétrico de filtros de 47mm situado en La Grela.**

Los captadores gravimétricos emplean como medio para determinar la concentración de partículas la pesada directa sobre una balanza; para ello la sala de balanzas debe estar acondicionada según nos indica la Norma UNE-EN 12341:1998, además esa misma norma

establece un máximo de diferencia entre las dos pesadas para que se pueda dar la pesada por válida. Todo esto será explicado en la parte de laboratorio ya que también he participado en la parte experimental de preparación y análisis de los filtros.

Los captadores gravimétricos utilizan filtros de 47mm o de 150mm sobre cabezales de captación de PM10 o PM2.5 según interese. Para ello se hace pasar un volumen constante de aire durante 24h, este volumen depende del tipo de captador utilizado. Existen tres tipos de captadores: El captador de bajo volumen (LVS), el captador de alto volumen (HVS) y el captador de superalto volumen (WRAC), aunque en la actualidad no hay ningún captador instalado en Galicia de este último tipo.

Estos captadores se programan para que hagan el muestreo durante 24h, en ocasiones la retirada y programación debe hacerse todos los días, retirando cada día el filtro y colocando en su lugar uno nuevo para la captación de la muestra del siguiente día; sin embargo hoy en día existen captadores en los cuales se pueden colocar ya 15 filtros, es el propio captador el que se encarga de cambiar de filtro cada 24h según la hora con la que lo hayamos programado.

El procedimiento a seguir es sencillo, los filtros se llevan en series, el primer filtro de cada serie se toma como blanco dejándolo en el captador pero sin ser muestreado. A continuación se van utilizando los filtros en orden teniendo cuidado de no mezclarlos, ya que cada uno de ellos va asociado a un número y lleva anotado en el sobre la pesada del filtro antes del muestreo. En el caso de los captadores de un solo filtro, el filtro se coloca en el portafiltros que consta de tres partes que hay que desmontar: un anillo exterior con rejilla, un anillo de teflón y un anillo de sellado que mantiene las tres partes unidas. El anillo de sellado se quita con unas pinzas, y se procede a sacar el anillo de teflón colocándolo sobre una superficie limpia, se coloca el filtro en el captador colocando hacia abajo la parte rugosa. Una vez colocado el filtro se procede a volver a montar el portafiltros de la misma manera. Se coloca el portafiltros, con la parte de la rejilla hacia abajo, en la cámara de exposición del filtro, que se abre moviendo hacia arriba el mecanismo de apertura. Por último se vuelve a bajar la palanca, quedando el sistema cerrado. Se programa el equipo para el muestreo de 24h.

En el caso de los captadores en los que se pueden colocar varios filtros a la vez, se quitan primero los portafiltros y se abren por la parte superior, cada portafiltros consta de tres partes como en el caso anterior, la superior, una rejilla intermedia y una base. A continuación se coloca el filtro con la parte rugosa hacia abajo y se vuelve a cerrar el portafiltros, colocándolo en su sitio en el cargador de filtros. Por último, se programa el equipo para el muestreo, programándole el cambio de filtro cada 24h.

Una vez pasado el tiempo establecido se procede a recoger los filtros, estos deben ser doblados a la mitad para impedir que se pierdan partículas y se introducen en los mismos sobres en los que se llevaron, debe también anotarse en ese mismo sobre el día de muestreo, poniendo la fecha de inicio y la fecha final, la presión, la temperatura, el tiempo (1440min) y el volumen (atmosférico y normalizado). Los filtros se trasladarán al laboratorio donde tendrá lugar el resto del procedimiento.

### **Técnicas realizadas en el laboratorio**

Los procedimientos de este apartado se han definido para cumplir los objetivos del *Real Decreto 102/2011*, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. A continuación se describen los procedimientos de análisis en los que he colaborado.

#### *Determinación de las fracciones PM10 y PM2.5 de la materia particulada en suspensión*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/035, el cual tiene por objetivo establecer una sistemática para la determinación gravimétrica de la fracción PM10 de la materia particulada en filtros soporte de muestreo.

Y del procedimiento PA/LMAG/079A, el cual tiene por objetivo establecer una sistemática para la determinación gravimétrica de la fracción PM2.5 de la materia particulada en filtros soporte de muestreo.

Estas determinaciones gravimétricas se llevan a cabo mediante los filtros que se han muestreado durante un periodo de 24h en los captadores de bajo y alto volumen. Esta toma de muestra debe hacerse siguiendo la norma UNE-EN 12341:1999 en el caso de la fracción de PM10 y la norma UNE-EN 14907:2006 en el caso de la fracción PM2.5.

El LMAG es un laboratorio acreditado por ENAC para este procedimiento según la norma UNE-EN 12341-1999.

Se establecen unos rangos entre 0.3-15mg/filtro para filtros de 47mm y de entre 4-140 mg/filtro para filtros de 150mm, ambos son filtros de fibra de cuarzo Munktell MK360 en el caso de la fracción PM10.

Se establece un rango entre 4-100mg/filtro para filtros de HVS, los filtros son de fibra de cuarzo Munktell MK360 en el caso de la fracción PM2.5.

He decidido explicar unidos ambos procedimientos dado que el LMAG utiliza en la determinación de la fracción de PM10 los requisitos de la norma de determinación de la fracción PM2.5 por ser más estrictas. Además la nueva *Norma UNE-EN 12341/2015*, que aún no entró en vigor, une las dos fracciones en una única norma más estricta que la norma aun vigente de la fracción de PM10. Por tanto es una forma de irse adaptando.

#### **Principio del método**

La determinación de la materia particulada PM10 y PM2.5 en filtros se realiza mediante método gravimétrico que consiste en determinar, en condiciones de temperatura y humedad relativa constante, la masa de partículas recogidas en el filtro por diferencia de las masas del filtro antes y después del muestreo.

#### **Equipos**

- Balanza analítica con resolución  $\pm 0.01$ mg.

- Datalogger de temperatura y humedad de la sala climatizada de balanzas.

### **Material**

- Filtros de microfibras de cuarzo de 47mm y de 150mm con una eficiencia de separación de >99.5%.
- Bandejas y gradillas.
- Pinzas.
- Placas Petri para almacenamiento de filtros.
- Sobres para almacenamiento de filtros.

### **Procedimiento**

El procedimiento a seguir es el mismo para ambas fracciones de material particulado.

La pesada de los filtros se realiza antes del muestreo para determinar el peso de los filtros sin carga y otra vez una vez se ha muestreado. En ambos casos se colocan los filtros en una bandeja abierta de malla protegida de las partículas.

Los test de control y de calidad se conservan en la sala de balanzas, y se someten al mismo procedimiento operativo que las muestras anotando su peso en cada sección de pesada.

Los filtros deben acondicionarse durante 72h en una en la sala de balanzas (figura 3), y con las condiciones de temperatura y humedad relativa indicadas. Una vez transcurridas las primeras 48h se realiza la primera pesada en la balanza, registrando los resultados. Se mantienen los filtros en las mismas condiciones 24h más, después de lo cual se realiza la segunda pesada. La diferencia entre ambas pesadas debe:

- Preparación de filtros para toma de muestra
  - ✓ Captador LVS  $\leq 40\mu\text{g}$ .
  - ✓ Captador HVS  $\leq 500\mu\text{g}$ .
- Análisis de filtros muestreados
  - ✓ Para filtros blancos en captador LVS  $\leq 40\mu\text{g}$ .
  - ✓ Para filtros blancos en captador HVS  $\leq 500\mu\text{g}$ .
  - ✓ Para filtros cargados en captador LVS  $\leq 60\mu\text{g}$ .
  - ✓ Para filtros cargados en captador HVS  $\leq 800\mu\text{g}$ .

Los resultados se registrarán y el peso del filtro se calculará como la media de ambos valores. Los filtros tienen un periodo de validez de 28 días desde la pesada inicial hasta que se realiza el muestreo.

Los pasos a seguir en la sala de balanzas es el expuesto a continuación:

- Encender la balanza 6h antes de realizar las pesadas para estabilizarse.
- Se coloca el dispositivo antiestático (campo magnético) lateral, por el lado en el que se introducirán los filtros.
- Se comprueba que la burbuja de aire del indicador de nivel está centrada en el círculo.
- Se tara la balanza.



- Se verifica la balanza con un test externo.
  - ✓ Con un peso de 1g si el filtro es de 150mm. La lectura entre pesadas debe ser  $\leq 200\mu\text{g}$ .
  - ✓ Con un peso de 100mg si el filtro es de 47mm. La lectura entre pesadas debe ser  $\leq 20\mu\text{g}$ .
- Se pesan los filtros control.
  - ✓ Diferencia entre filtros  $< 500\mu\text{g}$  si el captador es HVS.
  - ✓ Diferencia entre filtros  $< 40\mu\text{g}$  si el captador es LVS.
- Se pesan los filtros de interés
- Se apaga el campo magnético y la balanza si fuera necesario.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Para dar por válidos los resultados deben cumplirse una serie de requisitos:

- Es imprescindible utilizar una balanza analítica con resolución  $\pm 10\mu\text{g}$ , con una incertidumbre de calibración  $\leq 10\mu\text{g}$  para 0.1g y  $\leq 100\mu\text{g}$  para 1g.
- La sala de balanzas debe estar climatizada, con una incertidumbre del 95%. La temperatura debe ser  $20\pm 1^\circ\text{C}$  y la humedad relativa debe ser  $50\pm 5\%$ . Para poder dar los valores por válidos los datos deben mantenerse entre estos límites todo el proceso, es por eso que los datos son monitorizados y se debe acceder a ellos y comprobarlos para dar las pesadas por válidas.
- Debe comprobarse que las muestras están perfectamente identificadas y que han sido utilizados los filtros dentro de su periodo de validez. Los filtros deben manejarse siempre con pinzas de acero inoxidable o recubierto de PTFE.



**Figura 3: Sala de balanzas**

### *Medición de la concentración de Benzo(a)pireno y otros PAHs en el aire ambiente*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/079A, el cual tiene por objetivo determinar y cuantificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en aire ambiente.

Los hidrocarburos que se analizarán son: Benzo(a)antraceno, Benzo(j)Fluoranteno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Db(a,h)antraceno y Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Este procedimiento es aplicable al análisis cuantitativo de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire ambiente, mediante HPLC con detector de fluorescencia y red de diodos.

En este procedimiento debe tenerse en consideración la *Norma Europea EN 15549* “Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente”.

Los límites de cuantificación del método son iguales para todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos que se determinan con este método, siendo 5ng/filtro para los filtros de 47 mm y 72 ng/filtro para los filtros de 150mm.

Se ha decidido solo cuantificar el Benzo(a)pireno, ya que es el único que está legislado. El valor objetivo aparece en el *Real Decreto 102/2011* siendo 1ng/m<sup>3</sup>

### **Principio del método**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se extraen mediante energía microondas usando una mezcla de disolventes orgánicos. El extracto se lleva a sequedad y se reconstituye con acetonitrilo para adecuar el disolvente al método de determinación analítica.

Los HAPs se separan por HPLC sobre una fase estacionaria C18 de base polimérica, utilizando la elución con gradiente y con detectores de fluorescencia con programación de la longitud de onda tanto para la longitud de excitación como para la de emisión, y de red de diodos.

La identificación de los compuestos se realiza comparando los tiempos de retención de los mismos en el cromatograma del patrón control con los del cromatograma de la muestra.

La cuantificación se realiza mediante la comparación de las áreas de los picos cromatográficos, que son proporcionales a su concentración.

### **Material**

- Viales de vidrio topacio de 2ml de capacidad, con tapón inerte con septum de PTFE.
- Viales de vidrio topacio de 2ml de capacidad con inserto fijo de 200µl, con tapón inerte con septum de PTFE.
- Tubos de extracción microondas.
- Filtros HPLC de PTFE de 4mm, 0.45µm y 0.22µm (Sartorius o similar).
- Cartuchos de purificación de cianopropilsilano.
- Tubos de evaporación.
- Material general del laboratorio.

### Equipos

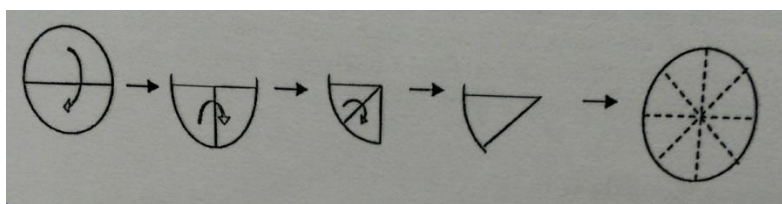
- Equipo de Extracción con energía de microondas.
- Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC), con detector de fluorescencia y sistema de tratamiento de datos.
- Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno y calor.

### Reactivos y gases

- Hexano calidad HPLC.
- Acetona calidad HPLC.
- Acetonitrilo calidad HPLC.
- Polietilenglicol 400mg.
- Nitrogeno con una fracción volúmica mínima del 99.99.
- Patrones (Individuales de los 7 HAPs, mezcla comercial de 16 HAPs e interno).

### Procedimiento

Se añade al tubo de extracción 25ml de una mezcla hexano:acetona (1:1) y un agitador magnético para conseguir una mejor homogenización durante la extracción. Se coloca en el borde del tubo el filtro. En el caso de que el filtro sea de 47mm se utilizará el filtro entero, en el caso de que el filtro sea de 150mm se utilizará 1/8 del filtro, para ello se procederá según se indica en la figura que aparece a continuación:



**Figura 4: Procedimiento para realizar el fraccionamiento del filtro de 150mm**

Sobre el filtro se adiciona 100µl de patrón interno (7-metilbenzo(a)pireno) y se introduce el filtro dentro del tubo. Se tapan los tubos y se mezclan, procurando que el filtro quede sumergido por completo en la disolución.

Cada serie analítica consta de los siguientes controles además de las muestras a analizar. Todos ellos siguen el mismo procedimiento que las muestras. Serie analítica:

- Control de calidad del procedimiento
  - ✓ Disolución blanco de reactivos (blanco de procedimiento)
  - ✓ Filtro blanco de laboratorio (blanco de filtro)
  - ✓ Filtro blanco de campo
- Control de calidad instrumental

Se emplea un patrón a nivel del límite de cuantificación del equipo y otro a un nivel superior. El material de referencia puede ser sólido o líquido. Se le añade además un filtro, por si existe efecto matriz.
- Muestras.

Se realiza la extracción mediante energía de microondas (figura 5), el método que se utiliza solo tiene una rampla de subida de temperatura y una posterior estabilización. Una vez ha finalizado se dejan enfriar hasta que alcanzan la temperatura ambiente.

Se añade a los tubos del evaporador 40µl de polietilenglicol y se filtran las muestras pasándolas por un filtro de jeringa hidrofóbico de 0.45µm. Los botes se enjuagan con 4ml de la mezcla hexano:acetona (1:1).

Se colocan los tubos en el evaporador (figura 6) que se debe poner en marcha con anterioridad para que esté en las condiciones que se requiere, en este caso hay tres rampas de bajada de tensión. En caso de que pasado ese tiempo no se haya conseguido llevar a sequedad, se mantiene a baja presión el tiempo que se estime oportuno para la evaporación total.

Se redisuelve el residuo añadiendo a los tubos 960µl de acetonitrilo. Este extracto se filtra con filtro de jeringa de 22µm a un vial color ámbar de 2ml.

### **Procedimiento instrumental**

El análisis se va a llevar a cabo mediante la técnica de HPLC. Deben optimizarse los diferentes parámetros del HPLC (Fase móvil, la fase estacionaria, la temperatura de la columna, la presión, el volumen inyectado, el flujo, el gradiente de temperatura...).

Lo primero que debe hacerse es purgar el equipo a primera hora de la mañana, pasando agua ultrapura y acetonitrilo.

Antes de empezar el análisis debe hacerse una comprobación de los tiempos de retención y los tiempos de cortes de longitud de onda por si es necesario introducir algún cambio en el método, para esto se inyecta uno de los patrones. Debe prestarse especial atención al benzo(a)pireno y al 7-metilbenzo(a)pireno de los cuales deben tenerse buenas recuperaciones. Se prepara a continuación la secuencia: controles de calidad y muestras. Cada 10 muestras se introduce un control para verificar la estabilidad y sensibilidad, lavando con acetonitrilo antes de la introducción del control.

La curva de calibración (2-200ppb) debe renovarse periódicamente.

Para la detección se utiliza un detector de fluorescencia, en el equipo también se encuentra un detector de red de diodos ultravioleta que está encendido pero no es necesario para la cuantificación.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Curva de calibrado: Debe ser  $r^2 > 0.99$  para dar los resultados por validos. Las áreas de cada compuesto para el nivel de 100µg/l no deben diferir más de un 15% de las áreas del patrón de 100µg/l preparado con la mezcla comercial.

Control instrumental: Las áreas de los analitos en los controles de calidad no deben diferir más del 15% de las áreas obtenidas en la curva de calibrado.

Control del procedimiento: En los blancos de reactivo y blancos de campo, la señal para los analitos debe ser inferior al 4% del patrón más bajo ( $50\mu\text{g/l}$  en filtros de 47mm y  $100\mu\text{g/l}$  en filtros de 150mm), salvo para el benzo(a)pireno que debe ser inferior al 1%. Las recuperaciones del material de referencia debe estar entre el 80-120% respecto a los valores certificados.

Cuantificación: La recuperación del patrón debe ser  $>50\%$  y la incertidumbre relativa de la recuperación  $\leq 5\%$ .

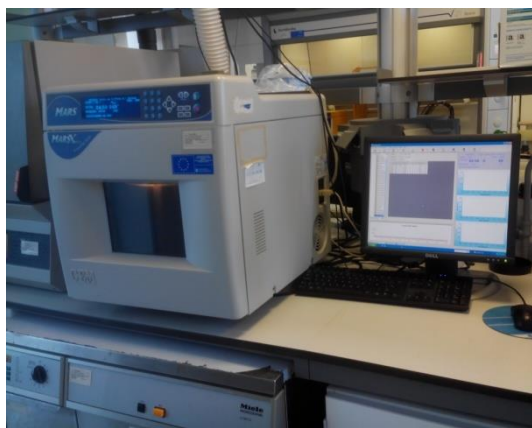


Figura 5: Microondas



Figura 6: Evaporador

### Determinación de metales en filtros en soportes de muestreo de aire ambiente por ICP-MS

Se trata del procedimiento PA/LMAG/55, el cual tiene por objetivo describir el método utilizado para la determinación de plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As) y níquel (Ni) en aire ambiente, mediante digestión ácida y espectrometría masas con plasma acoplado inductivamente.

El *Real Decreto 102/2011* establece los valores objetivos para cada metal, además de establecer que el límite de cuantificación del método debe ser  $\leq 10\%$  del valor objetivo.

En este procedimiento debe tenerse en consideración la *Norma UNE-EN 14902:2006* “Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM<sub>10</sub> de la materia particulada en suspensión.”

Según la norma UNE esta determinación debe hacerse o bien mediante ICP-MS o bien mediante GFAAS. En este caso, este procedimiento es aplicable al análisis cuantitativo de metales en aire ambiente mediante ICP-MS.

### **Principio del método**

La técnica de ICP-MS consiste en la determinación de la relación masa/carga de los iones procedentes de la muestra producidos en un plasma de argón. La introducción de la muestra se realiza mediante un nebulizador cuya temperatura está a dos grados centígrados. El aerosol formado es transportado por una corriente de Argón hasta la

antorcha en la que se genera el plasma a una temperatura comprendida entre 8000 y 100000°K. Los iones se introducen a continuación en el espectrómetro de masas, donde se discriminan en función de su relación masa/carga y posteriormente se cuantifican en un detector de síndos.

### Material

- Pipetas de doble aforo y electrónicas.
- Tubos de plástico aforados (PP o similares) de 50ml y 1000ml calibrados.
- Vasos de muestras para digestión por microondas.
- Tijeras no metálicas.
- Filtros sin cenizas.
- Material general de laboratorio.

### Equipos

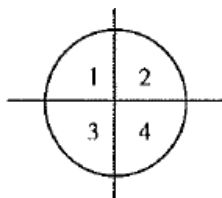
- Sistema ICP-MS.
- Balanza analítica precisión  $\pm 0.01$ mg.
- Microondas.
- Campana de extracción.
- Bomba de vacío.

### Reactivos y gases

- Agua ultrapura.
- Ácido nítrico 65% (bajo en metales).
- Peróxido de Hidrógeno 30% (bajo en metales).
- Argón (con fracción volúmica mínima del 99.99).
- Material de referencia para la sintonía del equipo.
- Patrones (Calibración instrumental, control interno e patrones internos).

### Procedimiento

Se trocean con tijeras no cerámicas los filtros a analizar para garantizar la inmersión completa en el ácido de digestión, en el caso de que el filtro sea de 47mm se utilizará el filtro entero, en el caso de que el filtro sea de 150mm se utilizará 1/4 del filtro, para ello se procederá según se indica en la figura que aparece a continuación:



**Figura 7: Procedimiento para realizar el fraccionamiento del filtro de 150mm**

Se añade la mezcla de digestión,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  en proporción 4:2, añadiendo 8ml de ácido nítrico concentrado y 2ml de peróxido de hidrógeno. Se colocan los vasos de la muestra, uniformemente distribuidos, en el carrusel de digestión de microondas.

El programa del digestor viene establecido por la norma UNE y consta de dos ramplas, en la primera rampla la temperatura sube a 180°C en 20min, en la segunda rampla sube a 220°C lentamente, a continuación se mantiene 20min el microondas en estas condiciones.

Se deja enfriar hasta que alcanzan la temperatura ambiente. Se abren cuidadosamente en una campana de gases y se transfieren las disoluciones de las muestras a matraces volumétricos enrasandolos con agua ultrapura a 50ml.

Una vez acondicionada y homogenizada la muestra se toma una parte alícuota y se introduce en un vial de 6ml para proceder a su análisis.

Se sigue el mismo procedimiento para los controles. La serie analítica que se prepara en cada análisis es la siguiente:

- Control de calidad del procedimiento
  - ✓ Disolución blanco de reactivos (blanco de procedimiento)
  - ✓ Filtro blanco de laboratorio (blanco de filtro)
  - ✓ Filtro blanco de campo
- Control de calidad instrumental

Se emplea un patrón a nivel del límite de cuantificación del equipo y otro a un nivel del valor objetivo. El material de referencia puede ser solido o líquido. Se le añade además un filtro, por si existe efecto matriz.
- Muestras.

### **Procedimiento instrumental**

El análisis se va a llevar a cabo mediante la técnica de ICP-MS, y deben optimizarse los diferentes parámetros de análisis (Potencia, temperatura de la cámara de nebulización, caudal de plasma, condiciones del plasma, caudal del helio de colisión, número de replicas, velocidad de la bomba peristáltica, modo de adquisición,...).

Antes de empezar el análisis debe hacerse una comprobación de que el equipo funciona correctamente, se realiza el blanco de calibrado (el equipo lo toma como señal de referencia del patrón interno). La secuencia analítica es: patrones de calibración, controles, blancos, muestras y controles. En el caso de que haya muchas muestras debe introducirse los controles instrumentales cada 15 muestras para verificar la estabilidad y sensibilidad. Además debe hacerse varios blancos de lavado cada cierto tiempo para que no se produzca efecto memoria, para ello se utiliza agua ultrapura con un 2% de HNO<sub>3</sub>.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Control de homogeneidad del filtro: Las submuestras del filtro de 150mm debe tener una desviación típica relativa inferior al 5% del contenido Pb.

Recta de calibrado: Se acepta la curva de calibrado si  $R \geq 0.995$ .

Control instrumental: La señal mínima del patrón de Rodio debe ser de 250000 cuentas. La señal de patrón interno de las muestras debe estar entre el 70-130% de la señal patrón interna obtenida en el blanco de calibrado.



Muestras de control: Los resultados deben estar en el intervalo definido por el valor de referencia  $\pm 10\%$  para el Cd y Pb, y el 15% para el As y Ni.

Control de repetibilidad: El coeficiente de variación de las tres réplicas debe ser inferior al 10%.

#### Medición de la concentración de Sodio en filtros de PM10 por cromatografía iónica

Este procedimiento se ha definido para poder explicar unos valores inusualmente altos en los filtros de PM10 de la estación de Torre de Hércules.

Dada su situación en frente del mar se ha relacionado estos valores altos con las altas concentraciones de sales que pueden quedar retenidas en los filtros. Este procedimiento es por tanto para comprobar si dicha suposición es correcta.

El intervalo de trabajo de este ensayo es de 0.25-50 mg/l. Siendo el límite de cuantificación de 0.25mg/l.

#### **Principio del método**

El aerosol marino está compuesto de partículas que se asocian a la fracción PM10, pudiendo así subir los valores de esta fracción de particulado en los filtros. El aerosol marino está compuesto por diversas sustancias, una de ellas es el sodio, elemento que se analiza en este caso para la comprobación de la aportación. El sodio se extrae mediante energía microondas usando como disolvente el agua ultrapura.

Se realiza la separación por cromatografía líquida mediante una columna de separación que emplea como fase estacionaria un intercambiador catiónico y como fase móvil una solución de un ácido débil (ácido metanosulfónico).

La detección se efectúa mediante un detector conductimétrico, que se combina con un sistema de supresión química (columna supresora), que va a disminuir la conductividad de la fase móvil y transportar los cationes separados en sus correspondientes bases.

Cada pico se identifica por comparación de los tiempos de retención observados con los obtenidos para las soluciones patrón.

La concentración del sodio se determina mediante la integración del área, utilizando como base una curva de calibración.

#### **Material**

- Columna cromatográfica.
- Precolumna cromatográfica.
- Supresora de conductividad.
- Loop de 200 $\mu$ l.
- Viales de plástico de 5ml y sus tapas.
- Tubos de extracción microondas.



- Filtros HPLC de PTFE de 0.45µm.
- Material general del laboratorio.

### **Equipos**

- Equipo de Extracción microondas.
- Cromatógrafo iónico.
- Muestreador automático.

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Fase móvil ácido metanosulfónico (MSA).
- Soluciones tampón comerciales.
- Materiales de referencia.

### **Procedimiento**

En el caso de que el filtro sea de 47mm se utilizará el filtro entero, en el caso de que el filtro sea de 150mm se utilizará un sacabocados de área conocida (figura 8) para analizar solo una parte del filtro. Se introducen los filtros en los tubos de microondas y se añaden 15ml de agua ultrapura.

El programa del microondas consta de una única rampla donde se calienta 10min a 50°C, manteniendo esta temperatura durante 10min. Una vez el programa acabe se deja enfriar los tubos a temperatura ambiente.

Se filtra la disolución con un filtro de jeringa de PTFE de 0.45micras de tamaño de poro, como se observa en la figura 9. El filtrado se hace sobre un matraz aforado de 25ml y se enrasa con agua ultrapura. Se transfiere la solución a un bote de plástico. Cuando se vaya a realizar el análisis se introduce la muestra en los tubos del equipo.

En el caso de que las muestras presenten una conductividad superior a 1000µS/cm<sup>-1</sup> deberá hacerse una dilución, ya que podría dañar el equipo.

Los blancos y controles siguen el mismo procedimiento que las muestras. Cada tanda analítica consta de:

- Control de calidad del procedimiento
  - ✓ Disolución blanco de reactivos (blanco de procedimiento)
  - ✓ Filtro blanco de laboratorio (blanco de filtro)
  - ✓ Filtro blanco de campo
- Control de calidad instrumental

Se emplea un patrón a nivel del límite de cuantificación del equipo y otro a un nivel superior. El material de referencia puede ser solido o líquido. Se le añade además un filtro, por si existe efecto matriz.
- Muestras

### **Procedimiento instrumental**

El análisis se lleva a cabo mediante cromatografía iónica, deben optimizarse los diferentes parámetros (Fase móvil, temperatura del horno, caudal de inyección,...).

Antes de empezar el análisis debe hacerse una comprobación de que el equipo funciona correctamente, se realiza el blanco de calibrado (el equipo lo toma como señal de referencia del patrón interno). La secuencia analítica es: patrones de calibración, controles, blancos, muestras y controles. Cada 15 días se realiza la calibración, analizando por duplicado todos los patrones así como dos blancos de procedimiento.

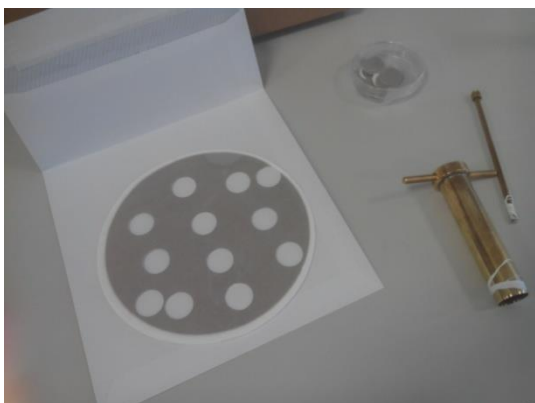
### **Criterios de aceptación de resultados**

Dado que no es un procedimiento validado no tiene los criterios bien establecidos, sin embargo se comprueba la repetibilidad, reproducibilidad, incertidumbre y veracidad. Se darán los resultados por válidos siempre que se cumpla:

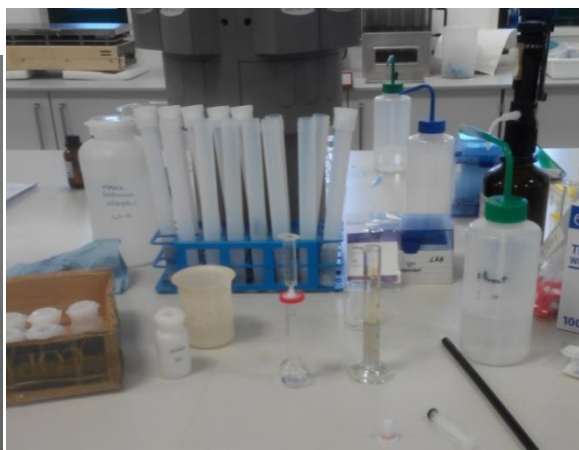
Recta de calibrado: El coeficiente de correlación debe ser  $\geq 0.99$ .

Control instrumental: Después de cada nueva calibración y antes de introducir las muestras se analizará un material de referencia certificado. Se aceptarán como validos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 20\%$ .

Control del proceso analítico: En cada serie se introducirá un duplicado de una de las muestras y se aceptará una diferencia  $\leq 15\%$ . También se introducirá una muestra de matriz adicionada aceptándose como validos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 30\%$  respecto al valor nominal.



**Figura 8: Porción de filtro a analizar.**



**Figura 9: Sistema de filtración.**

## Trabajo de oficina

He colaborado en diversos trabajos de oficina en el departamento de calidad del aire como la realización de los siguientes informes: Informes de intercomparación del equipo automático de PM10 con el método gravimétrico del año 2014, informes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos del 2014 e informes de los metales del 2014.

Además he utilizado diversos programas de representación de resultados como es el OpenAir, así como el programa de registro ORALIMS, este es un sistema para la gestión de muestras y de la calidad. Sin embargo por criterios de seguridad y calidad del laboratorio no he tenido acceso a él.

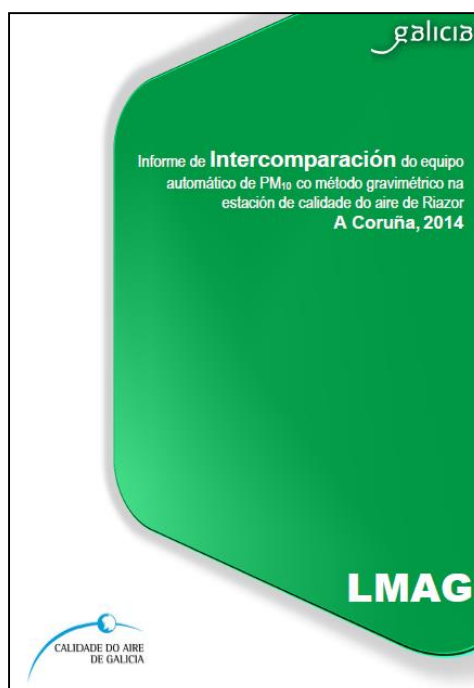
Estas tareas se resumen a continuación.

### Informe de la intercomparación del equipo automático de PM10 con el método gravimétrico

El Real Decreto 102/2011 del 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire establece como método de referencia para la determinación de PM10 el descrito en la norma UNE-EN 12341 “Calidad del aire. Determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.” En esta norma se establece el método gravimétrico como método de referencia, aplicado a filtros recogidos en determinados captadores con períodos de funcionamiento diarios.

No obstante, el uso de este método de referencia proporciona información sobre los niveles de partículas registrados con varios días de retraso y con una resolución de 24h. Por su parte los métodos de medida continuo no son métodos de referencia, sin embargo estos proporcionan una ventaja adicional, permitiendo realizar un seguimiento en base horaria de los niveles registrados, y con esto posibilita establecer relaciones de los niveles de inmisión con las emisiones del contorno y los escenarios meteorológicos. Siendo además todo ello en tiempo real, lo cual es de vital importancia a la hora de establecer el correcto diagnóstico e informar a la población en caso de necesidad.

Es por esto que la mayor parte de las estaciones de control de la calidad del aire en la Unión Europea utilizan técnicas automáticas de medida de contaminantes. Así surge la necesidad de calcular el factor de correlación que hay que aplicar a las medidas de los



**Figura 10: Informe de la intercomparación en una estación de calidad del aire**

equipos automáticos en comparación con los equipos de referencia, en este informe se siguieron las recomendaciones del “Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre material particulado” expuestas en la “Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM10 e intercomparación con el método de referencia”.

Según las consideraciones de esta guía:

- Deben realizarse las medidas paralelas de los instrumentos continuos y los instrumentos gravimétricos de referencia en al menos dos localidades por Estado Miembro o Región, que sean lo más representativas posible. Por tanto se debe incluir una estación de tráfico o industrial y una un área urbana de fondo.
- Se requiere un mínimo de dos conjuntos de datos, uno que transcurra durante una estación fría y otro durante una estación más cálida.
- El número mínimo de datos validos no debe ser inferior a 30 para cada uno de los períodos estacionales y localidad. Para considerar válido el valor diario del equipo automático deben tenerse al menos 18 datos horarios del mismo día. Deben descartarse aquellos datos en los que la diferencia entre la medida del equipo automático y la medida del equipo gravimétrico sea muy elevada y deben también descartarse aquellos datos que sean  $<10\mu\text{g PM10/m}^3$ .
- Se considera que la correlación entre los instrumentos candidatos y de referencia es válida si el coeficiente de regresión es  $r^2 \geq 0.8$  y la ordenada en el origen de la ecuación de la recta de regresión inferior o igual a  $5\mu\text{g/m}^3$  en términos absolutos.

Los Estados Miembros o Región deben considerar también las posibles variaciones de los factores obtenidas en diferentes áreas geográficas. De modo que para hacer esta comprobación se realizaron primero los informes de cada estación observando si en el periodo frío y el periodo cálido se podía considerar el mismo factor, se observó en todas las estaciones estudiadas que esto era así. El LMAG no realiza todos los informes de intercomparación, ya que a las empresas se les dio tres opciones: que se encargaran ellos mismos del muestreo y de hacer el estudio, que ellos realizaran el muestreo y fuera el LMAG quien se encargara de realizar el estudio, y que el propio LMAG se encargara de todo el procedimiento.

En la realización de los informes (figura 10) hay que destacar que el laboratorio está acreditado por ENAC para el procedimiento segundo norma UNE EN 12341 que hace referencia al tratamiento de los filtros. En caso de que no sea el laboratorio el que haga los análisis, deberá observarse que la empresa encargada tenga la certificación.

A continuación se agruparon las estaciones en dos grupos dependiendo de la tecnología en la que se basa el captador automático, tenemos así los equipos automáticos basados en la atenuación de la radiación beta y los equipos automáticos de microbalanza (TEOM). En este caso se tuvieron en cuenta también aquellas estaciones en las que el LMAG no realiza el estudio, pidiéndoles a las empresas encargadas el informe realizado. Se comparó así si eran comparables los factores de todas las estaciones con la misma tecnología dentro del territorio gallego.

El procedimiento a seguir para la realización de los informes es primero recopilar los datos de los captadores gravimétrico y automático, en  $\mu\text{g/m}^3$ . Los datos del gravimétrico

se obtienen en el propio laboratorio, sin embargo los datos del captador automático deben pedirse a Meteogalicia. Los datos de los captadores automáticos que necesitamos son diarios, a pesar de ello en ocasiones debemos pedir los datos horarios y realizar nosotros mismos el cálculo del valor diario. Esto se debe a que Meteogalicia realiza el cálculo horario de 00:00 a 00:00 del día siguiente, sin embargo para realizar la comparativa entre captadores deben coincidir en horas ambos equipos y los gravimétricos en muchas ocasiones están programados en otros intervalos de tiempo. Una vez los datos estén recopilados y colocados en un Excel, se procede al tratamiento de los datos. Es ahora cuando se debe comprobar que datos son válidos y cuales deben quedar eliminados, comprobando siempre que quede el número de datos necesarios para dar el valor del factor por válido. Una vez comprobados los datos se representa la gráfica con aquellos valores que hemos considerado válidos, se representan los datos del captador automático en el eje de las ordenadas y los datos del captador gravimétrico en el eje de las abscisas. Se agrega una línea de tendencia y se observa que cumpla los requisitos. Una vez comprobados los requisitos se agrega otra línea de tendencia, esta vez forzando a que la recta pase por el origen de coordenadas. Con la recta de regresión obtenemos el factor, que es la inversa de la pendiente. Con esto se puede proceder a la escritura de los informes.

### Informe de los hidruros aromáticos policíclicos

El Real Decreto 102/2011 del 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire establece la legislación relativa al benzo(a)pireno, el único hidrocarburo aromático policíclico que está legislado en la actualidad.

El benzo(a)pireno se mide en un número reducido de estaciones, ya que en la mayoría de lugares las concentraciones medias anuales de B(a)P se encuentran por debajo del límite inferior de evaluación, por lo que la calidad del aire se puede evaluar mediante modelización. En Galicia, los gestores de la red decidieron que para la evaluación de este contaminante, toda nuestra comunidad constituye una zona única.

El valor objetivo (apartado I del Anexo I del Real Decreto 102/2011) y los límites superior e inferior de evaluación (apartado I.j del Anexo II del Real Decreto 102/2011) del benzo(a)pireno (B(a)P) para la protección de la salud se determina a partir de los niveles en aire ambiente en la fracción PM<sub>10</sub>, expresándose en ng/m<sup>3</sup>. Los valores quedan reflejados en la siguiente tabla:



Figura 11: Informe de HAPs

**Tabla 2: Valor objetivo y límite superior e inferior de evaluación (RD 102/2011).**

	Valor objetivo	Límite superior	Límite inferior
<b>Benzo(a)pireno</b>	1 ng/m <sup>3</sup> (1 año civil)	60% del VO(0.6ng/m <sup>3</sup> )	40% del VO(0.4ng/m <sup>3</sup> )

El método de referencia para la toma de muestras y el análisis de hidrocarburos policíclicos en aire ambiente está establecido en el Real Decreto 102/2011 (apartado A.10 del Anexo VII), donde nos indica que este está descrito en la Norma UNE-EN 15549:2008 “Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en aire ambiente.”

En el Real Decreto 201/2011 (Anexo VI) se establecen los objetivos de calidad de los datos de la evaluación de la calidad del aire, que se reflejan en la siguiente tabla:

**Tabla 3: Objetivos de calidad de los datos (RD 102/2011).**

Tipo de evaluación	Incertidumbre	Captura mínima de datos	Cobertura temporal mínima
<b>Medición fija</b>	50%	90%	33%
<b>Medición indicativa</b>	50%	90%	14%
<b>Modelización</b>	60%	-	-

\*La incertidumbre expresada con un nivel de confianza del 95%.

En este caso los resultados se obtienen en el propio laboratorio, por lo tanto solo se debe realizar un promedio del resultado de benzo(a)pireno, por convenio aquellos valores inferiores al límite de cuantificación se toman como la mitad del límite de cuantificación. Se procede a la escritura de los informes (figura 11), teniendo presente el cumplimiento de la legislación vigente.

*Informe de los metales*

El Real Decreto 102/2011 del 28 de enero relativo a la mejora de la calidad del aire establece la legislación relativa a cuatro metales, níquel, arsénico, plomo y cadmio.

Los metales, al igual que el benzo(a)pireno, se mide en un número reducido de estaciones, ya que en la mayoría de lugares las concentraciones medias anuales de dichos metales se encuentran por debajo del límite inferior de evaluación, por lo que la calidad del aire se puede evaluar mediante modelización. En Galicia, los gestores de la red decidieron que para la evaluación de este contaminante, toda nuestra comunidad constituye una zona única.

Los valores objetivos (Anexo I del Real Decreto



**Figura 12: Informe de metales**

102/2011) y los límites superior e inferior de evaluación (Anexo II del Real Decreto 102/2011) de los diferentes metales para la protección de la salud se determina a partir de los niveles en aire ambiente en la fracción PM10, expresándose en ng/m<sup>3</sup>, excepto en el caso del plomo en el cual se expresa en µg/l. Los valores quedan reflejados en la siguiente tabla:

**Tabla 4: Valores objetivo y límites superior e inferior de evaluación (RD 102/2011).**

	<b>Valor objetivo</b>	<b>Límite superior</b>	<b>Límite inferior</b>
<b>Pb</b>	0.5µg/m <sup>3</sup> (1 año civil)	70% del VO(0.35µg/m <sup>3</sup> )	50% del VO(0.35µg/m <sup>3</sup> )
<b>Cd</b>	5ng/m <sup>3</sup> (1 año civil)	60% del VO(3ng/m <sup>3</sup> )	40% del VO(2ng/m <sup>3</sup> )
<b>Ni</b>	20ng/m <sup>3</sup> (1 año civil)	70% del VO(14ng/m <sup>3</sup> )	50% del VO(10ng/m <sup>3</sup> )
<b>As</b>	6ng/m <sup>3</sup> (1 año civil)	60% del VO(3.6ng/m <sup>3</sup> )	40% del VO(2.4ng/m <sup>3</sup> )

El método de referencia para la toma de muestras y el análisis del níquel, el arsénico, el plomo y el cadmio en aire ambiente está establecido en el Real Decreto 102/2011 (apartados A.3 y A.9 del Anexo VII), donde nos indica que este está descrito en la Norma UNE-EN 14902:2006 “Calidad del aire. Método normalizado para la medición de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión.” Este método se divide en dos partes principales, la primera es el muestreo en campo y el segundo el análisis en el laboratorio.

En el Real Decreto 201/2011 (Anexo V, en el caso del Pb y Anexo VI, en el caso del Cd, Ni y As) se establecen los objetivos de calidad de los datos de la evaluación de la calidad del aire, que se reflejan en la siguiente tabla:

**Tabla 5: Objetivos de calidad de los datos (RD 201/2011).**

<b>Tipo de evaluación</b>	<b>Incertidumbre</b>	<b>Captura mínima de datos</b>	<b>Cobertura temporal mínima</b>
<b>Pb</b>			
<b>Medición fija</b>	25%	90%	35-90%
<b>Medición indicativa</b>	30%	90%	14%
<b>Modelización</b>	50%*	-	-
<b>As, Cd, Ni</b>			
<b>Medición fija</b>	40%	90%	50%
<b>Medición indicativa</b>	40%	90%	14%
<b>Modelización</b>	60%	-	-

\*En media anual.

\*\*La incertidumbre expresada con un nivel de confianza del 95%.

En este caso los resultados se obtienen en el propio laboratorio, por lo tanto solo se debe realizar un promedio del resultado de cada uno de los metales, por convenio aquellos valores inferiores al límite de cuantificación se toman como la mitad del límite de cuantificación. Se procede a continuación a la escritura de los informes (figura 12), teniendo siempre presente el cumplimiento de la legislación vigente.



### Trabajos con el paquete OpenAir en R

R es un entorno de programación que se desarrolla mediante librerías que lo que hacen es completar el lenguaje de R. Consta de un lenguaje de programación creado en un entorno pensado para el análisis estadístico y gráfico de datos, con nuevos desarrollos previstos para distintas áreas del análisis estadístico y gráfico de datos.

OpenAir es una de esas librerías, específicamente diseñada para tratar los datos de calidad del aire. El proyecto OpenAir es un proyecto de intercambio natural de conocimientos de investigación de medio ambiente es un proyecto de intercambio de conocimientos Natural Environment Research Council (NERC), que tiene como objetivo proporcionar un conjunto de herramientas de código abierto para el análisis de datos sobre la contaminación del aire. De ahí que este paquete sea útil para determinar la calidad del aire.

Se realizaron los gráficos para diferentes contaminantes como son PM10, PM2.5, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO y SO<sub>2</sub>.

Las funciones del paquete OpenAir utilizadas fueron las siguientes:

- **TimeVariation** (Función de Variación Temporal)

Se trata de una función que analiza la variación que presentan uno o más parámetros con respecto a distintos periodos temporales de carácter cíclico, estableciendo así patrones de evolución en el comportamiento de dichos parámetros en la zona de estudio.

Esta función, basada en smoothTrend, presenta en su ejecución un conjunto de gráficas (figura 13):

- ✓ Una gráfica compuesta, con la evolución semanal, dividida por días de la semana y a su vez en horas del día. Esta puede tener uno o varios parámetros. Nos permite ver los días de la semana en los que se producen las principales concentraciones contaminantes y la distribución en horas del día de las mismas.
- ✓ Una gráfica resumen donde se establece la evolución del parámetro en las horas del día. Esto nos permite estimar las horas de mayor concentración, y si el perfil se repite de la misma forma en la gráfica anterior para los diferentes días de la semana.
- ✓ Una gráfica resumen donde se establece el parámetro en función de los meses del año. Esto nos permite observar si las concentraciones máximas se alcanzan en alguna estación del año.



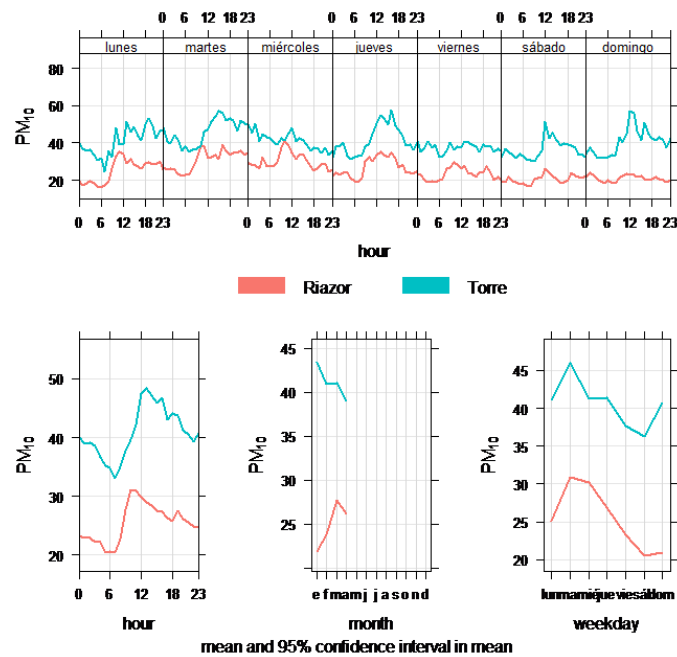


Figura 13: Gráficas obtenidas de la función TimeVariation.

- **CalendarPlot** (Gráfica de Calendario)

Se trata de una función en la que se representa la evolución en el tiempo de un parámetro, utilizando un calendario para representar el parámetro en escala de colores (figura 14). Por tanto, el calendarPlot calcula las medias diarias de un año determinado y para un parámetro, establece una escala de colores para las medias y pinta con el color resultante cada uno de los días de un calendario de ese año.

Esto nos permite comprobar la evolución de las concentraciones, su estacionalidad y su distribución según los días de la semana.

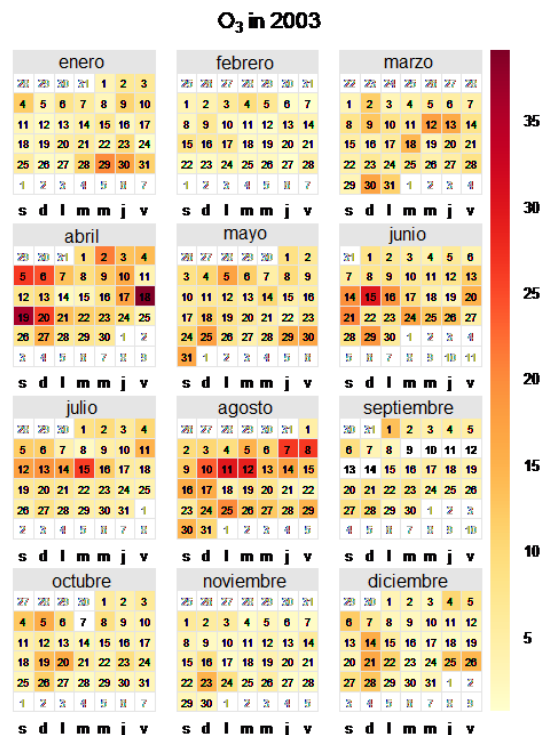


Figura 14: Gráfica obtenida en la función CalendarPlot

## DEPARTAMENTO DE CALIDAD DEL AGUA

Este departamento se encarga de determinar los parámetros de calidad del agua, mi participación ha sido salidas de muestreo y trabajo en el laboratorio.

En dicho departamento son muchos los procedimientos que se deben realizar, en el apartado de técnicas realizadas en el laboratorio describiré las técnicas en las que he participado en el departamento de calidad del agua.

Las técnicas en las que he colaborado incluyen parámetros físico-químicos (oxígeno, pH, conductividad, dureza, cloro y compuestos combinados de cloro y cloruros), elementos mayoritarios (nitritos, nitratos, cromo VI) y compuestos traza (mercurio, cationes y aniones, metales del agua por ICP-MS, triazinas y fenilureas, cloroalcanos, compuestos volátiles y semivolátiles, difenilétres bromados, compuestos fenólicos, di(2-etilhexil)ftalato, sólidos sedimentables y en suspensión, y metales en agua de precipitación por ICP-AES

### Trabajo de campo

Mi participación en esta línea ha sido en la toma de muestras de los captadores de deposición. En este departamento también se recogen muestras en diferentes empresas y diferentes localizaciones gallegas.

#### Toma de muestras de los captadores de deposición

Este procedimiento consiste en la recogida de aguas de los captadores de deposición (figura 15) de diferentes estaciones gallegas, tanto pertenecientes a la red de la Xunta de Galicia como estaciones de empresas.

El agua de lluvia se recoge con ayuda de un captador de deposición, existen dos tipos de captadores, aunque el más común es el que consta de un trípode con ensanchamiento superior donde se coloca el embudo colector y una plataforma inferior para sujetar el frasco colector. El otro tipo de captador, menos común, es un colector de lluvia automático. Este consta de un sensor electrónico que detecta el inicio y el fin del evento de lluvia, cuando el sensor detecta este evento se activa el



Figura 15: Estación de calidad del aire donde se observa un captador de deposición.

mecanismo que abre el techo para que el agua caiga dentro del bote colector correspondiente. Se colocan 8 botes diferentes, cambiando de bote cada día de lluvia y volviendo al primero una vez se llegó al último. Con este cambio de botes y consultando en meteogalicia los días que se produjo precipitación, se puede estimar a que días pertenece el agua de lluvia contenida en cada bote colector. Debe anotarse también las horas de lluvia que se produjeron, el propio captador nos da este dato.

El procedimiento a seguir es el siguiente, en caso del primer tipo de captador se pasa parte del agua de lluvia a otro bote, a continuación se vuelve a verter en el bote inicial haciéndolo pasar por el embudo colector para limpiarlo de partículas. Se limpia bien el embudo y el filtro con agua MilliQ y un estropajo. Por último, se coloca el nuevo bote colector y se coloca el embudo que se sacó para su limpieza.

En el caso del captador automático, se retiran los botes de agua colocando los nuevos botes en el orden correspondiente, dejando siempre en el medio otro bote de desborde por si se llena el resto. Se coloca el mecanismo en la posición 1 para que el primer día de lluvia el agua vaya a caer en el bote 1. Se limpia con agua MilliQ el filtro por el que se hace pasar el agua. Y se resetea el tiempo de lluvia, anotando siempre el tiempo que hubo de lluvia en la anterior serie. Esta agua será analizada posteriormente en el laboratorio, realizándole diferentes tipos de determinaciones.

### **Técnicas realizadas en el laboratorio**

A continuación se describen los procedimientos de análisis en los que he colaborado en el departamento de calidad del agua.

#### *Preparación de muestras de agua objeto de ensayo*

Se trata de la instrucción técnica IT/LMAG/005, procedimiento que tiene por objeto describir las directrices generales para la preparación de las muestras de agua.

Es aplicable a la preparación y manipulación de las muestras de aguas naturales, superficiales, subterráneas, continentales, residuales, vertidos industriales, aguas marinas y lixiviados una vez que se han recibido en el laboratorio para su posterior análisis.

La preparación de muestras de agua para análisis químico incluye tanto la conservación de las mismas desde el momento de muestreo y el inicio de su análisis, como la toma de alícuotas y conservación de las mismas.

#### **Procedimiento**

Dependiendo del tipo de muestra deben tenerse diferentes consideraciones a la hora de conservar la muestra, debido a que algunos elementos pueden sufrir cambios desde su recogida hasta su análisis.

Antes de iniciar las determinaciones analíticas se debe tener en cuenta que existen parámetros que se deben analizar sobre la muestra original o una alícuota representativa de la muestra original, mientras que otros parámetros se deben analizar sobre alícuotas previamente adicionadas de dicha muestra.

En primer lugar debe determinarse el Oxígeno disuelto, seguido del pH o la conductividad eléctrica. A continuación se agita y se procede a hacer el resto de determinaciones sobre una alícuota representativa original o sobre una alícuota filtrada.

Se realiza sobre la muestra en su estado original: Aceites y grasas, Carbono Orgánico Total (TOC), Cianuros, Cloro, Cloroalcanos, Compuestos bromados, Compuestos fenólicos, Compuestos orgánicos volátiles (COVs), Compuestos semivolátiles, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>), Detergentes aniónicos, Fenoles, Fósforo total, Ftalatos, Hidrocarburos alifáticos totales, Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), Nitrógeno amoniacal, Nitrógeno total Kjeldahl, Metales totales, Mercurio, Triazinas y fenilureas, Turbidez, etc.

Se realiza sobre muestra filtrada todas aquellas determinaciones que se realicen por métodos colorimétricos, absorción atómica, cromatografía iónica, etc. Algunos de estos parámetros son: Aniones, Cationes, Cloruros, Cromo IV, Dureza, Fluoruros, Fósforo disuelto, Ortofosfatos disueltos o fósforo reactivo disuelto, Metales disueltos, Mercurio disuelto, Nitratos, Nitritos, etc.

El procedimiento a seguir en la filtración es el siguiente, en primer lugar se homogeniza la muestra. A continuación se filtra la cantidad necesaria por un filtro de 1.2mm de fibra de vidrio. Suele ser necesaria una segunda filtración, esta vez usando filtros de membrana de 0.45micras. El líquido filtrado se guarda en botes de plástico debidamente identificados. En la figura 16 se observa el sistema de filtrado utilizado.



Figura 16: Sistema de filtración.

En caso de que no se pueda realizar el análisis inmediatamente, debe conservarse la muestra refrigerada y al abrigo de la luz. Evitando además cualquier contaminante que proceda del exterior de los recipientes. En general la congelación a  $-20^{\circ}\text{C}$  permite un aumento del período de almacenamiento.

### Parámetros físico-químicos

Se han incluido en este grupo aquellos parámetros físico-químicos que poseen un procedimiento sencillo.

- Oxígeno disuelto.

Se trata del procedimiento PA/LMAG/54, aplicable a la determinación de oxígeno en muestras líquidas. El medidor de oxígeno (figura 17) consta de una sonda con un ánodo de plata revestido con un alambre de platino que funciona como cátodo. Esto es insertado en una cubierta protectora llena de solución electrolítica de cloruro potásico. Al aplicarle un potencial, el oxígeno se reduce a iones de hidróxido en el cátodo y se deposita cloruro de plata en el ánodo.



Figura 17: Medidor de oxígeno

- pH.

Se trata del procedimiento PA/LMAG/18, este tiene como objetivo describir el método de determinación del pH en aguas naturales, superficiales, subterráneas, continentales, marinas, residuales, vertidos industriales, lixiviados y agua de lluvia.

Este método se basa en la definición del pH:  $\text{pH} = -\log_{10} \text{H}^+$ , siendo más correcto utilizar el valor de pH a través de la actividad de los iones  $\text{H}^+$  en lugar de su concentración. La actividad es dependiente de la temperatura del medio y por eso también la fuerza electromotriz generada en el circuito de medida de pH incorpora esta dependencia.

El pH-metro (figura 18) es un dispositivo potenciométrico amplificador especialmente construido para la medida de pH. El electrodo más habitual es el electrodo de vidrio. Debe constar además de una sonda de temperatura, ya que el pH puede variar con la temperatura como se ha explicado antes.



Figura 18: pH-metro

- Conductividad eléctrica.

Se trata del procedimiento PA/LMAG/19, este tiene como objetivo describir el método de determinación de la conductividad eléctrica en aguas naturales, superficiales, subterráneas, continentales, marinas, residuales, vertidos industriales, lixiviados y agua de lluvia.

La Conductividad Eléctrica es una medida de la corriente conducida por los iones presentes en una solución acuosa en la cual se ha sumergido un ánodo y un cátodo situados a una distancia fija y de dimensiones conocidas, cuando entre ambos se aplica una corriente alterna de un valor determinado. En la figura 19 se puede ver un conductímetro, aparato usado para la medida.

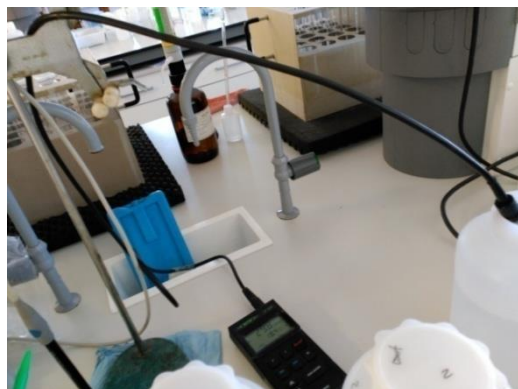


Figura 19: Conductímetro

- Dureza (Método complexométrico con AEDT).

Se trata del procedimiento PA/LMAG/28, que describe un método para determinar cuantitativamente la dureza en aguas continentales no tratadas, marinas y residuales.

La dureza se corresponde a la suma de las concentraciones de cationes metálicos con la excepción de la de los metales alcalinos y del ion hidrógeno, siendo mayoritariamente asociada al calcio y al magnesio.

El método se basa en que el AEDT forma un quelato complejo soluble cuando se añade a una solución que contenga ciertos cationes metálicos. Si se le añaden pequeñas cantidades de un colorante como el negro de eriocromo T, o calmagite en una disolución acuosa conteniendo iones de calcio y magnesio a un pH 10, la solución vira al color rojo vino. Si se añade AEDT como titulador, el calcio y magnesio se complejan y, cuando todo el calcio y el magnesio hayan formado un complejo, la solución vira del rojo vino al azul, indicando el punto final de la valoración.

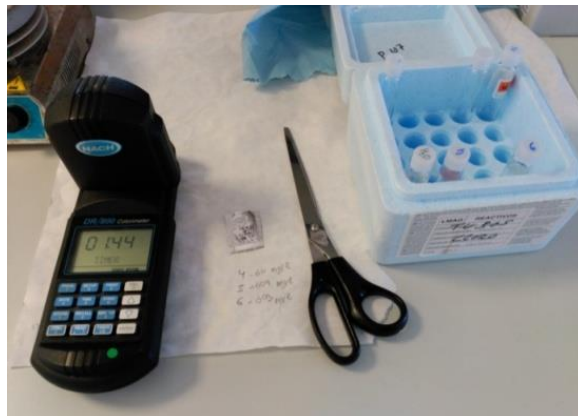


Tiene que estar presente el ión magnésico para obtener un viraje satisfactorio en el punto final. Para esto, debe añadirse una pequeña cantidad complexométricamente neutra de sal de magnesio de AEDT a la solución tampón, con lo que se introduce suficiente magnesio y así se evita la necesidad de la corrección de un blanco.

Se tiene un límite de 5 minutos para la duración de la valoración, ya que así se reduce a un mínimo la tendencia a la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ .

- Cloro y compuestos combinados de cloro.

Se trata del procedimiento PA/LMAG/44, aplicable a la determinación de cloro y sus combinados en aguas naturales, aguas tratadas, determinados tipos de agua residual y aguas residuales poco contaminadas. Este procedimiento nace a partir de la *Norma UNE 77-064-90* de diciembre de 1990.



**Figura 20: Espectrofotómetro utilizado en la determinación de cloro.**

Se trata de un método colorimétrico el cual se base en que la N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) reacciona con el cloro libre dando una coloración rojiza.

En presencia de ion ioduro, el DPD reacciona también con el cloro combinado. El color que aparece es susceptible de una determinación colorimétrica. El espectrofotómetro o fotómetro de filtros (figura 20) se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez la cantidad absorbida depende de la concentración. Se selecciona la longitud de onda de luz (490-530nm) que pasa por la solución y mide la cantidad de luz absorbida. Debe tenerse en cuenta que el cloro libre disponible se puede calcular restándole al cloro total el cloro libre.

- Cloruros (Método argentométrico)

Se trata del procedimiento PA/LMAG/27, este describe un método para determinar cuantitativamente cloruros en aguas continentales no tratadas, marinas y residuales.

Los cloruros se determinan en medio neutro o ligeramente alcalino con una solución valorada de nitrato de plata en presencia de cromato potásico. En la valoración se forma cloruro de plata que precipita y el cromato potásico indica el punto final de la valoración por formación del cromato de plata de color amarillo-rosado.

#### *Determinación de nitritos por espectrometría UV-VIS: Método de la sulfanilamida*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/25, que describe un método para determinar cuantitativamente la concentración de nitritos en aguas continentales no tratadas, marinas y residuales.

El *Decreto 130/1997* del 14 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de la pesca fluvial y de los ecosistemas acuáticos continentales establece los criterios de calidad mínima exigible a las aguas continentales un valor límite de nitritos de 0.01mg/l de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### **Principio del método**

El compuesto de diazonio formado por diazotación de la sulfanilamida con el nitrito de la muestra, en condiciones ácidas se copula con el N-(1-naftil)-etilendiamina para dar un color rosa-rojizo que se lee a 540nm en un espectrofotómetro UV-Visible.

### **Equipos**

- Agitador magnético.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (uso a  $\lambda=540\text{nm}$ ).

### **Material**

- Pipetas graduadas, de doble aforo y electrónicas.
- Matraces aforados.
- Cubetas de vidrio.
- Material general de laboratorio.

### **Reactivos**

- Agua destilada.
- Solución de ácido clorhídrico 1:3.
- Reactivo tampón-color.
- Patrones.
- Matrices (dependiendo del tipo de agua debe utilizarse la matriz correspondiente).

### **Procedimiento**

Antes de realizar el procedimiento deben mirarse varios aspectos:

- En caso de que el pH de la muestra sea superior a 10, debe añadirse ácido clorhídrico 1:3.
- En caso de que la turbidez de la muestra no sea aceptable no se podrá dar resultados válidos.

En cada serie de muestras se analizan:

- Blanco de agua destilada.
- 2 patrones de nitratos de diferente concentración.
- Una matriz adicionada con material de referencia. La matriz debe tener una concentración menor de 1/3 de la concentración adicionada para cada analito.
- Muestras

El procedimiento empieza con el enrase de matraces aforados de 50ml con agua destilada para el blanco y 50ml de cada una de las muestras a analizar. Se toma además la cantidad necesaria para prepara los patrones de diferentes concentraciones y se enrasa con agua



destilada en un matraz aforado de 50ml. Las matrices adicionadas se enrasan con la matriz correspondiente una vez añadida la adición.

Se añade con pipeta graduada 2ml del reactivo tampón-color y se mezcla bien. Se dejan 15min para que se desarrolle el color, a continuación se mide la absorbancia de las muestras o de los patrones frente al blanco de agua destilada en el espectrofotómetro.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Para poder realizar la valoración el equipo debe disponer de una curva de calibrado que debe cambiarse cada 3 meses. Esta curva se construye mediante la representación lineal de las lecturas de absorbancia frente a las concentraciones de los patrones en mg/l, y debe comprobarse que cumple los criterios, teniendo cada nivel su propio porcentaje de máximo. Para evaluar la repetibilidad debe analizarse por duplicado una muestra y garantizar que la diferencia es inferior a la máxima establecida. Los controles de la matriz adicionada no deben diferir más de un 20% del valor teórico para el nivel del límite de cuantificación y un 6% para muestras superiores.

### *Determinación de nitratos por espectrometría UV-Vis. Método del salicilato sódico.*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/20, el cual describe un método para determinar cuantitativamente el nitrógeno expresado como nitrógeno de nitratos (N) o como nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) en aguas continentales no tratadas y residuales.

El *Real Decreto 1514/2009*, del 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro establece el valor de los nitratos para evaluar el estado de las aguas subterráneas en 50mg/l.

El *Real Decreto 141/2012*, del 21 de junio, por el que se aprueba el Reglamento marco del Servicio Público de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de Galicia, establece el valor límite de los nitratos en vertidos a sistemas públicos de saneamiento y depuración de Galicia en 50mg/l.

### **Principio del método**

En presencia de salicilato sódico, los nitratos dan el paranitrosalicilato sódico de color amarillo susceptible de una determinación colorimétrica. La determinación de la concentración de nitratos en las muestras se realiza por lectura de la absorbancia a 420nm en un espectrofotómetro UV-VIS (figura 21).

### **Material**

- Pipetas de doble aforo, graduadas, electrónicas y automáticas de diferentes tamaños.
- Cubetas de vidrio.
- Matraces aforados.
- Material general del laboratorio.

### **Equipos**

- Placa calefactora o Baño de arena.
- Agitador magnético.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (uso a  $\lambda=420\text{nm}$ ).

### **Reactivos**

- Agua destilada.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Hidróxido sódico en lentejas y al 50%.
- Disolución de hidróxido sódico y tartrato doble de sodio y potasio.
- Sulfato de plata.
- Sulfamato amónico.
- Salicilato sódico 0.5%.
- Patrones.
- Matrices.

### **Procedimiento**

Antes de realizar el procedimiento deben mirarse varios aspectos:

- En caso de que el pH de la muestra no esté entre 7-10, debe añadirse NaOH al 50% o en lentejas.
- En caso de que la concentración de cloruros sea superior a 100mg/l debe tratarse una alícuota con sulfato de plata 0.025N exenta de nitratos. Se separa el precipitado formado por filtración y se lava con agua destilada. Anotando el volumen añadido para tener en cuenta la dilución que se produce.
- En caso de que la concentración de nitritos sea superior a 2mg/l antes de la evaporación a sequedad de la muestra se debe añadir sulfamato amónico.
- En caso de que la turbidez de la muestra no sea aceptable no se podrá dar resultados válidos.

En cada serie de muestras se analizan:

- Blanco de agua destilada.
- 2 patrones de nitratos de diferente concentración.
- Una matriz adicionada con material de referencia. La matriz debe tener una concentración menor de 1/3 de la concentración adicionada para cada analito.
- Muestras

El procedimiento comienza tomando con pipeta de doble aforo 10ml de agua destilada para el blanco y 10ml de cada una de las muestras a analizar. Se toma además la cantidad necesaria para preparar los patrones de diferentes concentraciones y se enrasa con agua destilada en un matraz aforado. En el caso de la matriz adicionada el enrase se hace con la matriz correspondiente.

Se añade a cada vaso de precipitados 1ml de salicilato sódico al 0.5% con pipeta graduada y se evapora a sequedad en una placa calefactora o en un baño de arena a temperaturas alrededor de 75-80°C. Una vez alcanzada la sequedad se deja enfriar.

A continuación se añaden 2ml de ácido sulfúrico concentrado con pipeta graduada y se esperan 10 minutos.

Se añade con pipeta graduada 15ml de agua destilada y 15ml de la disolución de hidróxido sódico y tartrato doble de sodio y potasio que desarrolla la coloración amarilla. Se homogeniza bien, utilizando un agitador magnético en caso de que sea necesario.

Se esperan 30min a que enfríen las disoluciones y se mide la absorbancia de las muestras. Los resultados se obtienen directamente en concentración de nitrógeno de nitratos en mg/l. Para obtener el contenido de nitratos se multiplica el resultado del nitrógeno de nitratos por 4.43.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Para poder realizar la valoración el equipo debe disponer de una curva de calibrado que debe cambiarse cada 3 meses. Esta curva se construye mediante la representación lineal de las lecturas de absorbancia frente a las concentraciones de los patrones en mg/l, y debe comprobarse que cumple los criterios, teniendo cada nivel su propio porcentaje de máximo. Para evaluar la repetibilidad debe analizarse por duplicado una muestra y garantizar que la diferencia es inferior a la máxima establecida. Los controles de la matriz adicionada no deben diferir más de un 20% del valor teórico para el nivel del límite de cuantificación y un 6% para muestras superiores.



**Figura 21: Espectrofotómetro**

### *Determinación de cromo (VI) por espectrofotometría UV-Vis: Método con difenilcarbácida.*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/26, que describe un método para determinar cuantitativamente la concentración de cromo hexavalente en aguas continentales no tratadas, marinas y residuales.

La *Ley 8/2001* del 2 de agosto, de Protección de la calidad de las Aguas de las Rías de Galicia y de Organización del Servicio Público de Depuración de Aguas Residuales Urbanas establece un valor límite de cromo VI de 0.2mg/l mensual, 0.4mg/l diaria y 0.5mg/l como valor puntual.

El *Decreto 141/2012* del 21 de junio, por el que se aprueba el Reglamento marco del Servido Público de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de Galicia establece los valores límite de vertidos a los sistemas públicos de saneamiento y depuración de Galicia, estableciendo un valor límite de cromo VI de 0.5mg/l.

### **Principio del método**

En solución ligeramente ácida, el cromo VI reacciona cuantitativamente con la difenilcarbocida desarrollando una coloración rojo-violeta susceptible de una determinación colorimétrica. La determinación de la concentración de cromo VI en las muestras se realiza por lectura de la absorbancia a 540nm en un espectrofotómetro UV-Vis.

### **Equipos**

- Agitador magnético.
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible (uso a  $\lambda=540$ ).

### **Material**

- Pipetas graduadas, de doble aforo, electrónicas y automáticas.
- Matraces aforados.
- Matraces Erlenmeyer.
- Cubeta de vidrio.
- Material general del laboratorio.

### **Reactivos**

- Solución de ácido sulfúrico 1/10.
- Solución ácida de difenilcarbocida.
- Patrones.

### **Procedimiento**

En cada serie de muestras se analizan:

- Blanco de agua destilada.
- 2 patrones de nitratos de diferente concentración.
- Una matriz adicionada con material de referencia. La matriz debe tener una concentración menor de 1/3 de la concentración adicionada para cada analito.
- Muestras

El procedimiento empieza con la adición de ácido sulfúrico 1/10 hasta que el pH de las muestras sea 3.

Se toma con pipeta de doble aforo 50ml de agua destilado y 50ml de las muestras que se quiera analizar. Se toma además la cantidad necesaria para prepara los patrones de diferentes concentraciones y se enrasa con agua destilada en un matraz aforado de 50ml. En el caso de la matriz adicionada el enrase se enrasa con la matriz correspondiente.

Se añade a cada recipiente 2.5ml de solución ácida de difenilcarbacida y se mezcla bien. Se deja reposar durante 10min, a continuación se mide la absorbancia de las muestras y de los patrones frente al blanco de agua destilada en el espectrofotómetro.

Los resultados se obtienen directamente en concentración de cromo VI en mg/l.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Para poder realizar la valoración el equipo debe disponer de una curva de calibrado que debe cambiarse cada 3 meses. Esta curva se construye mediante la representación lineal de las lecturas de absorbancia frente a las concentraciones de los patrones en mg/l, y debe comprobarse que cumple los criterios, teniendo cada nivel su propio porcentaje de máximo. Para evaluar la repetibilidad debe analizarse por duplicado una muestra y garantizar que la diferencia es inferior a la máxima establecida.

### *Determinación de elementos en agua por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/59, que tiene por objeto describir el método para la determinación de elementos en muestras de agua y digeridos de agua mediante ICP-MS.

Es aplicable a la determinación de metales totales o metales disueltos, tanto en aguas continentales como costeras mediante ICP-MS. Los elementos que se van a determinar son Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn y Zn.

### **Principio del método**

La determinación multielemental mediante la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas consta de las siguientes etapas:

- Introducción de la solución de medida en un plasma de radiofrecuencia mediante nebulización, dónde se producirá la disolución, atomización e ionización de la muestra.
- Extracción de los iones del plasma y separación en función de su relación masa/carga.
- Transmisión de los iones a través de una unidad separadora de masas, detección y procesado de la información de los iones por medio de un sistema de tratamiento de datos.

La relación entre la intensidad de la señal y la concentración másica tiene normalmente carácter lineal varios órdenes de magnitud.

### **Material**

- Tubos de plástico aforados.
- Matraces de plástico aforados.
- Pipetas electrónicas.

### **Equipos**

- Equipo de digestión abierto.
- Sistema ICP-MS.
- Campana de extracción de flujo laminar.
- Muestreador automático.
- Sistema de introducción de muestras.

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Ácido clorhídrico 37%.
- Ácido nítrico 69% o 65%.
- Argón, con una fracción volúmica mínima del 99.9992.
- Helio, con una fracción volúmica mínima del 00.9997.
- Patrones (sintonía del equipo, internos, calibración instrumental y control interno).

### **Procedimiento**

En cada proceso de digestión se incluirán los blancos de control de ácidos, preparados con agua ultrapura y la mezcla de ácidos añadida a las muestras, un blanco matriz y dos adiciones de dicho blanco.

- Metales disueltos.

Se filtra la muestra del mismo modo que se indico antes o directamente por un filtro de 0.45µm de tamaño de poro.

Se añaden a un tubo 25ml de esa agua filtrada y a continuación 500µl de HNO<sub>3</sub> Y 250µl de HCl a cada muestra.

- Metales totales.

Se añaden a un tubo 25ml del agua a analizar y a continuación 2ml de HNO<sub>3</sub> y 6ml de HCl.

Se procede a la digestión de los elementos siguiendo lo establecido en la Norma ISO 15587-1. El programa consta de una rampla de subida de la temperatura a 103°C, manteniendo esta temperatura durante 2h. En la figura 22 observamos el digestor.

Tras la digestión se enrasa a 50ml con agua ultrapura, agitando para que se homogenice.

### **Procedimiento instrumental**

Debe comprobarse que los equipos utilizados se encuentran dentro de su periodo de calibración y preparados para su uso. Cada día de trabajo será necesario ajustar los parámetros instrumentales del sistema ICP-MS (figura 23), siguiendo las instrucciones del fabricante.

Antes de cada serie de medidas es conveniente verificar la sensibilidad y la estabilidad del sistema por medio de la solución de optimización.

A continuación se introduce la curva de calibrado, que debe realizarse diariamente, la cual es diferente según se mida aguas continentales o aguas costeras. Estas siguieron el mismo procedimiento que las muestras, solo el Cd debe prepararse el mismo día del análisis mientras que las demás podrán guardarse un periodo de 1mes. Una vez introducida se comprueba que cumple los requisitos.

Se procede a continuación a configurar la serie instrumental, introduciéndose primero el blanco de reactivos, a continuación los controles instrumentales, las matrices, las matrices adicionadas y por último las muestras.

Durante el análisis debe comprobarse que la señal relativa del patrón interno se mantiene estable durante el análisis.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Control instrumental: La señal del patrón interno de cada muestra debe estar entre 70-130% de la señal patrón interno obtenida en el blanco de calibrado.

Recta de calibrado: Debe tener  $R \geq 0.995$  y el patrón contraste de la recta  $\pm 20\%$  del de referencia.

Muestras adicionadas de control: Se aceptan si están entre  $\pm 25\%$  en el nivel 1 y  $20\%$  para el nivel 2.

Blanco de reactivos: Valores inferiores al  $\frac{1}{2}$  del límite de cuantificación.

Planco procedimiento: Valores inferiores al límite de cuantificación.

Además se comprobaran la repetibilidad y reproducibilidad, y se estimará la incertidumbre.



**Ilustración 22: Digestor.**



**Ilustración 23: ICP-MS**

### Determinación de mercurio en aguas por espectrometría de fluorescencia atómica

Se trata del procedimiento PA/LMAG/42, este tiene por objeto describir el método para la determinación de la concentración de mercurio y mercurio disuelto en aguas potables, superficiales, subterráneas, aguas de lluvia y marinas no tratadas usando como reductor el tetrahidrobórato de sodio mediante espectrometría de fluorescencia atómica.

Este análisis tiene dos finalidades, la primera de ellas es proporcionar resultados que permitan realizar el seguimiento y evaluación del estado de las aguas de acuerdo con lo que se establece en el *Real Decreto 907/2007* del 6 de julio, por el que se aprueba el *Reglamento de Planificación Hidrológica 60/2011* del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

La otra finalidad del procedimiento es cumplir el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. En dicho real decreto se establece que la concentración máxima admisible (CMA) es de  $0.05\mu\text{g/l}$  para el mercurio y la media anual (MA) es de  $0.07\mu\text{g/l}$ .

#### **Principio del método**

La fluorescencia atómica es un proceso de emisión en el cual los átomos son excitados mediante la absorción de un haz de radiación electromagnética. Las especies excitadas retornan posteriormente a su estado fundamental, cediendo su exceso de energía en forma de fotones. Se mide la intensidad de los fotones.

Una alícuota de la muestra acidificada es digerida usando bromo generado químicamente. Este procedimiento consigue romper los compuestos organomercúricos que se encuentran comúnmente y los transforma en mercurio (II). Inmediatamente antes del análisis se elimina el exceso de bromo con ácido ascórbico.

A partir de la muestra digerida se genera un vapor de mercurio elemental por reducción con cloruro de estaño (II) que se purga de la muestra mediante una corriente de gas argón que actúa de portador. En la corriente gaseosa se elimina la humedad de forma continua, el vapor de mercurio se detecta por espectrometría de fluorescencia atómica (EFA).

#### **Equipos**

- Equipo de espectrometría de fluorescencia atómica para la determinación de Hg.
- Automuestreador.
- Campana de extracción.

#### **Reactivos y gases**

Los reactivos deben ser ultrapuros o con un contenido especialmente bajo en mercurio.

- Argón, con una pureza del 99.99% para conseguir una máxima sensibilidad.
- Aire comprimido.
- Disolución de ácido nítrico para limpieza.
- Agua ultrapura para análisis de elementos traza.
- Reacción de bromuro de potasio-bromato de potasio.



- Disolución de ácido L-ascorbico.
- Ácido nítrico.
- Ácido clorhídrico.
- Disolución de cloruro de estaño (II).
- Blanco de reactivos.  
Sistema de flujo continuo, el blanco de reactivos se analiza como fondo.
- Patrones de mercurio.
- Controles de calidad (matrices con sus adiciones).

### **Material**

- Tubos graduados de poliestireno de 50ml.
- Cronómetro.
- Pipetas electrónicas.
- Material general del laboratorio.

### **Procedimiento**

Las muestras se estabilizan digiriéndolas en cuanto entran en el laboratorio, para ello se añaden 7.5ml de HCl al 12% y 1ml de reactivo de bromuro de potasio-bromato de potasio en un tubo graduado y se enrasa a 50ml con la muestra. Las muestras deben analizarse dentro de los 7 días siguientes de la entrada de la muestra en el laboratorio. Junto a las muestras se prepara un blanco utilizando agua ultrapura con la misma digestión.

El día del análisis se prepara la curva de calibración y los controles de calidad que consisten en una matriz y una matriz dopada.

Por tanto la serie analítica incluirá:

- Patrones de calibración.
- Blanco de reactivo.
- Controles de calidad.
- Muestras.

### **Procedimiento instrumental**

El espectrómetro de fluorescencia atómica (figura 24) se enciende al menos un día antes del análisis para que la lámpara de mercurio se estabilice.

Se llena el depósito del agua de lavado con agua ultrapura y se purga. Se verifica el flujo de las bombas; para la línea del Cloruro de estaño el flujo debe ser de 4-5ml/min, mientras que en las líneas de muestra y blanco de reactivo el flujo debe ser de 8-10ml/min. Se comprueba que con una ganancia de 100, la referencia debe dar una lectura aproximada de 111 y la emisión de 90-100.

Se enciende el equipo y se deja que se estabilice. Para comprobar que el sistema está equilibrado se sigue la señal del fondo del detector de fluorescencia que debe ser estable.

Una vez esté el equipo estable se añade 100µl de solución de ácido L-ascórbico a cada tubo a analizar, se agita y se coloca en el automuestreador. El orden a seguir será el establecido en la serie analítica.

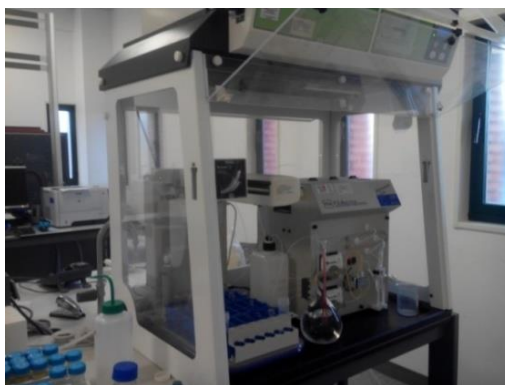
#### **Criterio de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre que debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser un 30% inferior al límite establecido en la norma correspondiente.

Curva de calibrado: La pendiente debe estar entre 6500 y 9500, y la  $r \geq 0.998$ .

Control de calidad: Se comprueba la exactitud y precisión. La matriz adicionada debe diferenciarse en el valor teórico adicionado como máximo un 30%.

Repetibilidad: Se realizan replicas de las series analíticas que incluye ejercicios de intercomparación, permitiendo una diferencia entre ambos resultados de hasta un 20%.



**Figura 24: Espectrómetro de fluorescencia atómica**

#### *Determinación de $Li^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ y $Ca^+$ por cromatografía iónica*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/30, este tiene por objeto describir el método para la determinación de los cationes  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^+$  disueltos en muestras de origen ambiental.

Es aplicable a las operaciones analíticas desarrolladas para obtener medida de las especies cationicas disueltas en agua de lluvia y en aguas continentales mediante la técnica de cromatografía iónica.

#### **Principio del método**

Se realiza la separación por cromatografía líquida de las especies mediante una columna de separación que emplea como fase estacionaria un intercambiador catiónico y como fase móvil una solución acuosa de un ácido débil (ácido metanosulfónico).

La detección se efectúa mediante un detector conductimétrico, que se combina con un sistema de supresión química (columna supresora), que va a disminuir la conductividad de la fase móvil y transportar los cationes separados en sus correspondientes bases.

La concentración de los distintos cationes se determina por un calibrado global del procedimiento en su conjunto.

### **Equipos**

- Cromatógrafo iónico.
- Muestreador automático.

### **Materiales y reactivos**

- Columna cromatográfica.
- Precolumna cromatográfica.
- Supresora de conductividad.
- Loop de 200µl.
- Viales de plástico de 5ml y sus tapas.
- Filtros de línea de fase móvil.
- Agua ultrapura.
- Fase móvil de concentración 3.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.0mM NaHCO<sub>3</sub>.
- Soluciones tampón comerciales.

### **Procedimiento**

Antes de empezar debe tenerse en cuenta que:

- No deben introducirse muestras con una conductividad superior a 1000µS/cm<sup>-1</sup>.
- Las muestras de agua de lluvia deben diluirse previamente hasta que las muestras tengan un valor <150µS/cm<sup>-1</sup>.

Las muestras se introducen en los tubos del equipo directamente, también se introduce directamente el blanco que se corresponde con agua ultrapura.

Las soluciones de calibración se preparan a partir de los patrones de cada catión, enrasando en matrices aforados para conseguir la dilución que se necesita en cada caso. A continuación se introducen en los tubos del equipo. Esto se realiza cada 15 días.

### **Procedimiento instrumental**

Deben optimizarse los diferentes parámetros de la cromatografía iónica (fase móvil, fase estacionaria, columna, precolumna, velocidad de flujo, temperatura en la columna,...).

Se iniciará con el análisis de las muestras una vez que las condiciones del equipo estén estabilizadas.

Una vez establecida la función de calibrado se inyecta la muestra pretratada en el cromatógrafo y se miden los picos.

Cada 15 días se realiza la calibración, analizando por duplicado todos los patrones así como dos blancos de procedimiento. Las concentraciones se calculan basándose en que el área del pico es proporcional a la concentración del anión. Cada pico se identifica por comparación de los tiempos de retención observados con los obtenidos para las soluciones patrón.

### **Criterios de aceptación de los resultados**

Se comprobarán la repetibilidad, reproducibilidad, incertidumbre y veracidad.

Control instrumental: Después de cada nueva calibración y antes de introducir las muestras se analizará un material de referencia certificado. Se aceptarán como válidos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 20\%$  respecto al valor nominal para todos los elementos, excepto para el amonio que se le permite hasta un 30%.

Control del proceso analítico: En cada serie se introducirá un duplicado de una de las muestras y se aceptará una diferencia  $\leq 15\%$ . También se introducirá una muestra de matriz adicionada aceptándose como válidos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 30\%$  respecto al valor nominal.

Recta de calibrado: El coeficiente de correlación debe ser  $\geq 0.99$ .

### *Determinación de F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por cromatografía iónica*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/37, este tiene por objeto describir el método para la determinación de los aniones F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> disueltos en muestras de origen ambiental.

Es aplicable a las operaciones analíticas desarrolladas para obtener medida de las especies aniónicas disueltas en agua de lluvia y en aguas continentales mediante la técnica de cromatografía iónica.

### **Principio del método**

Se realiza la separación por cromatografía líquida de las especies mediante una columna de separación que emplea como fase estacionaria un intercambiador aniónico de baja capacidad y generalmente, como fase móvil soluciones acuosas de sales de ácidos débiles mono o dibásicos.

La detección se efectúa mediante un detector conductimétrico, que se combina con un sistema de supresión química (columna supresora), que va a disminuir la conductividad de fondo del eluyente y transportar los aniones separados en sus correspondientes ácidos, aumentando así la conductividad de los analitos y la sensibilidad del equipo.

La concentración de los distintos aniones se determina por un calibrado lineal del procedimiento.

### **Equipos**

- Cromatógrafo iónico.
- Muestreador automático.

### **Materiales y reactivos**

- Columna cromatográfica.
- Precolumna cromatográfica.
- Supresora de conductividad.
- Loop de 200µl.
- Viales de plástico de 5ml y sus tapas.
- Filtros de línea de fase móvil.
- Agua ultrapura.
- Ácido metanosulfónico concentrado (MSA).
- Soluciones tampón comerciales.

### **Procedimiento**

Antes de empezar debe tenerse en cuenta que:

- No deben introducirse muestras con una conductividad superior a  $1000\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ .
- Las muestras de agua de lluvia deben diluirse previamente hasta que las muestras tengan un valor  $<150\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras se introducen en los tubos del equipo directamente, también se introduce directamente el blanco, agua ultrapura.

Las soluciones de calibración se preparan a partir de los patrones de cada catión, enrasando en matrices aforados para conseguir la dilución que se necesita en cada caso. A continuación se introducen en los tubos del equipo. Esto se realiza cada 15 días.

### **Procedimiento instrumental**

Deben optimizarse los diferentes parámetros de la cromatografía iónica (fase móvil, fase estacionaria, columna, precolumna, velocidad de flujo, temperatura en la columna,...).

Se iniciará con el análisis de las muestras una vez que las condiciones del equipo estén estabilizadas.

Una vez establecida la función de calibrado se inyecta la muestra pretratada en el cromatógrafo y se miden los picos.

Cada 15 días se realiza la calibración, analizando por duplicado todos los patrones así como dos blancos de procedimiento. Las concentraciones se calculan basándose en que el área del pico es proporcional a la concentración del anión. Cada pico se identifica por comparación de los tiempos de retención observados con los obtenidos para las soluciones patrón.

### **Criterios de aceptación de los resultados**

Se comprobarán la repetibilidad, reproducibilidad, incertidumbre y veracidad.

Control instrumental: Después de cada nueva calibración y antes de introducir las muestras se analizará un material de referencia certificado. Se aceptarán como válidos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 30\%$  respecto al valor nominal.

Control del proceso analítico: En cada serie se introducirá un duplicado de una de las muestras y se aceptará una diferencia  $\leq 15\%$ . También se introducirá una muestra de matriz adicionada aceptándose como válidos los resultados que tengan una diferencia  $\leq 30\%$  respecto al valor nominal.

Recta de calibrado: El coeficiente de correlación debe ser  $\geq 0.99$ .

### *Determinación de triazinas y fenilureas por LC/MS/MS*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/31, este describe las operaciones a realizar y requisitos mínimos para la ejecución de un método que permita la detección, identificación y cuantificación de atrazina, diuron, isoproturon, simazina y terbutilazina por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC/MS/MS).

Es aplicable a las operaciones analíticas desarrolladas para obtener medida de los elementos mencionados antes en muestras de aguas superficiales continentales y costeras mediante LC/MS/MS.

Este análisis tiene dos finalidades, la primera de ellas es proporcionar resultados que permitan realizar el seguimiento y evaluación del estado de las aguas de acuerdo con lo que se establece en el *Real Decreto 907/2007* del 6 de julio por el que se aprueba el *Reglamento de la Planificación Hidrológica 60/2011*, del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

La otra finalidad del procedimiento es proporcionar resultados que cumplan la legislación referente a las Normas de Calidad Ambiental. Estas están establecidas en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. En dicho Real Decreto se establece la concentración máxima admisible (CMA) y la concentración media anual (MA) para cada uno de los elementos a analizar.

### **Principio del método**

A la muestra se le añaden el o los patrones internos deuterados adecuados y, una vez tratada y filtrada a través de un filtro de celulosa de  $0.45\mu\text{m}$ , se analiza por inyección directa en el sistema LC/MS/MS. La muestra pasa a través de un cartucho de preconcentración on-line y, a continuación, a través de una columna de separación cromatográfica (C18). Los analitos, se separan usando una fase móvil tamponada de formiato amónico-ácido fórmico y posteriormente se determina por MS/MS, usando ionización en forma de electrospray positivo.

La identificación de los compuestos se realiza mediante la monitorización del tiempo de retención característico del compuesto, de la relación de abundancia de dos transiciones MRM por sustancia y de la relación señal/ruido mínima establecida.

La cuantificación de cada compuesto se determina usando la técnica del standard interno.

### **Material**

- Equipo de filtración con matraz kitasato de 1000ml y adaptador.
- Filtros de membrana de acetato de celulosa de 0.45µm.
- Filtros de jeringa, de celulosa de 0.45µm y 25mm.
- Jeringas de 5ml de polipropileno.
- Columnas C18 para extracción de muestras de 500mg -6ml ISOLUTE SPE.
- Viales de 2ml de vidrio con septum de PTFE/silicona.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Bomba de vacío.
- Equipo de extracción en fase sólida a vacío.
- Sistema de cromatografía líquida- espectrometría de masas (bombas para gradiente binario, inyector automático, columna HPLC, columna de preconcentración y detector de masa triple cuadrupolo).
- Generador de nitrógeno.

### **Reactivos y gases**

- Agua destilada ultrapura.
- Metanol de alta pureza, grado LC/MS o equivalente.
- Ácido fórmico grado LC/MS.
- Formiato amónico de alta pureza, grado LC/MS o equivalente.
- Disolución de la Fase A, 5mM formiato amónico con 0.2% de ácido fórmico.
- Argón.
- Nitrógeno.
- Patrones (De referencia e internos).
- Matrices.

### **Procedimiento**

Se transfiere la muestra sin filtrar a un matraz aforado de 50ml y se le añade 1ml de patrones internos deuterados de 50µg/l (en el cribado solo se añade el patrón de isoproturon-d6, mientras que para la cuantificación se añade una mezcla de todos los deuterados), finalmente se enrasa el matraz con la propia muestra.

El blanco y las muestras adicionadas de control de calidad se preparan de la misma forma que las muestras. Se prepara además la curva de calibrado en caso de que sea necesaria la cuantificación.

A las muestras de transición o costeras debe realizársele un tratamiento de extracción previo, utilizando un equipo de extracción a vacío en fase sólida con columnas C18. Se acondiciona el cartucho añadiendo 5ml de metanol y lavando con 5ml de agua. Se filtra a continuación los 50ml de muestra a través de cartucho y una vez finalizó se lava el cartucho con 5ml de agua ultrapura dejándolo secar posteriormente durante 20min. Se eluyen los compuestos retenidos utilizando dos porciones consecutivas de 5ml de metanol y se recogen directamente los eluidos en un matraz enrasando con agua ultrapura.

Se filtra parte de la muestra a través de un filtro Millex-HA con una jeringa de polipropileno, desechando los primeros mililitros del filtrado y recogiendo el resto en un vial inyector. Por último se lleva a analizar al LC/MS/MS.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua de río/mar (previamente analizada como negativa).
- Muestras.
- Matriz de río/mar con adición de todos los analitos al nivel del límite de identificación. Esta sirve de material de referencia.

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco, de agua de río/mar.
- Muestras.
- Muestras adicionadas (Un primer nivel del límite de cuantificación, un segundo nivel del MA y un tercer nivel del nivel CMA).

### **Procedimiento instrumental**

Se optimizan los parámetros del HPLC-MS/MS (figura 25): Fase móvil (fase A(fórmico-formiato)/metanol), flujo, inyección, modo de ionización, presión y temperatura del gas de secado (N<sub>2</sub>), presión del gas de nebulización, voltaje del detector, voltaje del capilar, presión gas de fragmentación y gas de colisión, así como el gradiente de la fase móvil. Deben seleccionarse además dos transiciones para cada compuesto, así como el voltaje de cono y la energía de colisión de cada uno. Se selecciona también una transición para cada compuesto deuterado, con su correspondiente voltaje de cono y energía de colisión.

Una vez está todo seleccionado se diseña el orden de inyección de la tanda analítica, en primer lugar deben inyectarse alguno de los patrones para calibrar la respuesta del detector, el resto se inyecta en el orden que se estableció antes.

### **Criterio de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.



La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Curva de calibrado: Para darla por válida debe cumplir que  $r^2 \geq 0.99$  y que  $\%RSD FR < 20\%$ .

Cribado de muestras: Se consideran negativas las muestras que no cumplan ninguno de los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención dentro de la media  $\pm 2.5\%$ .
- Relación (s/r)  $> 20$ .
- Relación de abundancia entre el ión de identificación y el de cuantificación comprendido entre los márgenes de tolerancia permitida según intensidad.

Cuantificación de muestras: Se acepta la tanda analítica si todos los niveles están en el intervalo  $\pm 25\%$ . Además las muestras deben cumplir los siguientes criterios:

- La señal del patrón interno isotreturón d6 debe ser mayor de  $1 \times 10^6$  cuentas.
- La relación señal/ruido de las dos transiciones debe ser mayor que 20.



**Figura 25: HPLC acoplado a espectrómetro de masas**

### Determinación de cloroalcanos (C10-C13) por CG/ $\mu$ ECD

Se trata del procedimiento PA/LMAG/61, este describe las operaciones analíticas para la detección y cuantificación de cloroalcanos de cadena corta, por cromatografía de gases con detección por captura de electrones, en muestras de aguas superficiales continentales y costeras.

Este procedimiento tiene dos finalidades, la primera es proporcionar resultados que permitan el seguimiento y evaluación del estado de las aguas de acuerdo con lo que se establece en el *Real Decreto 907/2007* del 6 de julio, por el que se aprueba el *Reglamento de la Planificación Hidrológica 60/2011* del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

La segunda finalidad del procedimiento es proporcionar resultados que cumplan la legislación referente a las Normas de Calidad ambiental, lo cual viene establecido en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito

de la política de aguas. El nivel de concentración máxima admisible (CMA) es 0.4µg/l y la concentración media anual (MA) 1.4µg/l.

### **Principio del método**

La muestra de agua se extrae en fase sólida y una vez reconstruida en hexano y añadido el patrón interno, se analiza por inyección directa en un sistema de cromatografía de gases acoplado a un detector de captura de electrones (CG/µECD). Los analitos se separan en una columna capilar y posteriormente se determinan mediante un detector de captura de electrones.

La identificación de los compuestos se realiza mediante la monitorización del pico cromatográfico correspondiente a la mezcla de cloroalcanos y la comparación del perfil con los perfiles de los patrones de cloroalcanos con un contenido en cloro del 51.5% y del 63%.

La cuantificación de la suma de cloroalcanos se determina usando la técnica del estándar interno, integrando el área correspondiente a la mezcla conjunta de todos los cloroalcanos. Se utiliza para construir la curva de calibrado el patrón adecuado de cloroalcanos (bien sea el de 51.5% o el de 63%) y teniendo en cuenta la identificación de cada tipo de perfil.

### **Material**

- Columnas de extracción en fase sólida C18 (EC) de 500mg – 6ml.
- Botellas ámbar de 1 litro con tapón perforado.
- Jeringas analíticas automáticas eVol de diferentes volúmenes.
- Viales de 2ml de vidrio con septum de PTFE/silicona.
- Filtros de microfibras de vidrio de tamaño de poro de 1.2µm.
- Tubos de vidrio para la concentración en el TurboVap.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Bomba de vacío.
- Equipo de extracción en fase sólida a vacío.
- Transportador de muestra.
- Turbovap o rotavapor.
- Sistema de CG/ECD (Cromatografo de gases, inyector automático, columna capilar y detector de captura electrónica).

### **Reactivos y gases**

- Metanol, acetona y hexano de grado CG o equivalente.
- Agua ultrapura.
- Nitrogeno gas calidad BIP o equivalente.
- Helio gas calidad BIP o equivalente.
- Patrones (De referencia e internos).

### **Procedimiento**

La muestra se transfiere sin filtrar a una botella ámbar de 1l con tapón perforado. Se toman 500ml de muestra y se añaden 5ml de metanol. Se homogeniza y finalmente se introduce el tubo de teflón con adaptador (transportador muestra).

El tratamiento del blanco y de las muestras adicionadas de control de calidad se realiza de la misma manera que las muestras. Se prepara además la curva de calibrado en caso de que sea necesaria la cuantificación.

Se procede a la extracción y concentración de la muestra utilizando un equipo de extracción a vacío en fase sólida con columnas C18 (figura 26). Se acondiciona el cartucho C18, añadiendo 3ml de metanol, 6ml de hexano, 6ml de metanol y 6ml de agua ultrapura, y se deja secar. Se conecta el adaptador del cartucho al tubo de teflón-muestra y se filtra la muestra a través del cartucho, con una velocidad aproximada de 1 gota/Seg. Una vez finalizado se adicionan 5ml de agua ultrapura y se deja secar el cartucho pasando aire con la bomba de vacío conectada durante unos 45 min. Se eluyen los compuestos retenidos en el cartucho utilizando 3ml de hexano, dejando empapar durante 2min antes de abrir la llave; añadir otros 3ml de hexano, abrir la llave y recoger directamente en un tubo de vidrio colocado previamente en el equipo.

Se concentra el extracto hasta sequedad en el TurboVap. Se añaden a continuación 0.5ml de hexano en el matraz de corazón que contiene el extracto concentrado y 20µl de patrón interno, se homogeniza bien y trasvasa todo el volumen a un vial de inyección.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua de río/mar (previamente analizada como negativa).
- Muestras.
- Muestra adicionada (nivel del límite de cuantificación y contenido en cloro de 51.5%).
- Patrón de cloroalcanos de contenido en cloro del 51.5%, a nivel del límite de identificación sin extraer.

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas. Se tendrá en cuenta el tipo de perfil de cloración para seleccionar el adecuado. La tanda analítica está construida por:

- Blanco, de agua de río/mar.
- Muestras.
- Muestras adicionadas (Un primer nivel del límite de cuantificación, un segundo nivel del MA y un tercer nivel del nivel CMA).

### **Procedimiento experimental**

Deben optimizarse los parámetros de flujo de columna del horno y columna, jeringa del sistema de inyección, modo del inyector, flujo de purga, temperatura del detector, flujo de gas de Makeup del detector, así como los gradientes del horno y columna, y del sistema de inyección.

Una vez está cargado el método, se abre los gases portador y de makeup y acondiciona el equipo. Se diseña el orden de inyección de la tanda analítica, en primer lugar deben inyectarse alguno de los patrones para calibrar la respuesta del detector, el resto se inyecta en el orden que se estableció antes.

### **Criterio de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Curva de calibrado: Para darla por válida debe cumplir que  $r^2 \geq 0.99$ , los residuales deben ser  $< 15\%$ .

Control instrumental: El área mínima del patrón interno debe ser al menos de 1500, en todos los casos.

Control procedimiento: El patrón de control debe estar en el intervalo del valor nominal  $\pm 18\%$ .

Cribado de muestras: Se consideran negativas las muestras que no cumplan ninguno de los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención dentro de la media  $\pm 2.5\%$ .
- La relación de áreas de cloroalcanos y patrón interno de la muestra fortificada al nivel del límite de cuantificación debe ser al menos  $1/3$  de esta relación para el patrón mezcla de cloroalcanos (51.5% en Cl) al nivel de identificación.

Cuantificación de muestras: Se acepta la tanda analítica si todos los niveles están en el intervalo  $\pm 25\%$ .



**Figura 26: Sistema de extracción conectado a vacío.**

### Determinación de compuestos orgánicos volátiles mediante CG-MS

Se trata del procedimiento PA/LMAG/33, que describe un método para identificar y determinar cualitativamente y/o cuantitativamente los 21 compuestos orgánicos volátiles (COV's) optimizados en el método (Anexo), en aguas superficiales continentales y costeras, mediante la técnica de purga y trampa acoplada a la separación por cromatografía de gases de alta resolución y detección por espectrometría de masas (P&T-CG/MS).

Este método es aplicable a un amplio grupo de compuestos orgánicos, con la suficiente volatilidad (punto de ebullición inferior a 200°C) y baja solubilidad en agua (<2% de solubilidad) para que sean extraídos del agua mediante la técnica de purga y trampa.

Este método se basa fundamentalmente en el método EPA 524.e, aunque ha sido modificado para ser adaptado a las características del LMAG con el fin de cumplir las normas de Calidad Ambiental escritas en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, y en la *Ley 9/2010* del 4 de noviembre, de Aguas de Galicia.

En la legislación vigente se establecen los valores de concentración máxima admisible (CMA) y la concentración máxima anual (MA) para cada uno de los elementos.

#### **Principio del método**

Los COV's y el o los patrones internos añadidos a la muestra, se extraen (se purgan) de la muestra acuosa mediante el burbujeo de un gas inerte (helio), a través la misma y se atrapan en un tubo (trampa) que contiene materiales adsorbentes adecuados. Cuando se completa la purga, la trampa se calienta y en contracorriente con helio se realiza la desorción de los compuestos atrapados. Mediante la línea de transferencia se transportan directamente al cromatógrafo de gases donde se separan y pasan al espectrómetro de masas (MS) en el que se detectan.

Cada compuesto se identifica por comparación de su tiempo de retención cromatográfico y de su espectro cromatográfico así como por valores mínimos establecidos para relación señal/ruido y el área de pico, estos se obtienen mediante el análisis de un patrón de calibración en las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

El análisis cuantitativo de los compuestos identificados se realiza por la técnica del patrón interno, en base al o a los iones característicos de cada compuesto. La determinación por espectrometría de masas se realiza con ionización por impacto electrónico a 70eV y la adquisición en modo “full scan” con barrido de masas entre 45-260 m/z. Esto permite que compuestos que no se separan por cromatografía (coeluyen), pero que tienen un espectro de masas diferente y no interfieren los iones de cuantificación, puedan ser identificados y medidos en la muestra de agua. Los compuestos que coeluyen y tienen espectros de masas muy similares, normalmente isómeros estructurales, deben ser identificados y cuantificados como un grupo de isómeros o pareja.

### **Material**

- Pipeta eVol.
- Viales de vidrio transparente de 40ml con tapón de rosca y cierres de PTFE/silicona.
- Viales de vidrio transparente de 10ml con tapón de aluminio encapsulada y cierres de PTFE/Silicona.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Sistema de CG/MS (inyector automático para purga y trampa, sistema concentrador de purga y trampa, cromatógrafo de gases de resolución y espectrómetro de masas).

### **Reactivos y gases**

- Helio.
- Agua ultrapura.
- Metanol.
- Patrones (De referencia e interno).

### **Procedimiento**

Al LMAG debe llegar la muestra transportada en frascos de vidrio ámbar. La muestra se transfiere a un matraz aforado de 100ml, se añade 100µl de patrón interno y finalmente se enrasa con la propia muestra, se homogeniza y se transfiere a dos viales de vidrio de 40ml, se llenan a rebosar y se cierran.

Los blancos se realizan de la misma manera que para las muestras. Se preparan también de forma similar los patrones de calibración y/o verificación, las muestras dopadas para control.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Patrones de COV's.
- Muestras adicionadas.
- Muestras.
- Muestras adicionadas (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.

- Muestras adicionadas.
- Muestras.
- Muestras adicionadas (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

### **Procedimiento instrumental**

El sistema para el análisis de COV's (figura 27) en agua por purga y trampa consta de tres módulos independientes acoplados y sintonizados entre sí, cada módulo tiene su propio método.

Deben optimizarse los tres módulos:

- Método del inyector automático (tipo de muestra, volumen de muestra, ciclos de limpieza, volumen de limpieza, tiempo de análisis).
- Método del sistema de purga y trampa (temperatura de la válvula del horno, de la línea de transferencia, de la purga, de la trampa de humedad en reposo, flujo en reposo, gas de purga, flujo de purga, tiempo y temperatura de desorción).
- Método del cromatógrafo (relación de Split, temperatura del inyector, gas portador, tipo de columna, flujo de gas portador, programa de temperaturas del horno, tiempo de análisis, tiempo de estabilización).
- Método del detector de espectrometría de masas (tipo de ionización, voltaje de ionización, modo de medida, rango de barrido de masas, velocidad de barrido).

Una vez el equipo está estabilizado se escoge el método que nos interesa (cualitativo o cuantitativo) y se procede a cargar la tanda analítica correspondiente, tal como se puso antes. En el caso del método cuantitativo, se activan sólo los compuestos que han sido identificados en la serie cualitativa.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Serie cualitativa: Una vez adquirimos los datos del patrón de 0.2 o 1µg/l, según corresponda, se ajustan los tiempos de retención y el espectro para todos los compuestos. Se comprueba también si cumple el criterio del área mínima del método, en caso de que no sea así se establece un área mínima de integración del método. Se comprueba a continuación las muestras control. Para aceptar los resultados se comparan los resultados de las muestras con el patrón de 0.2 o 1µg/l, y deben cumplir los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención  $\pm 0.2$ min para cada compuesto.
- Relación señal/ruido  $> 20$ .
- Similitud espectral  $> 900$ .
- Área mínima del método  $< 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de su límite de detección.



- Área mínima del método para los patrones internos  $>1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de concentración  $1\mu\text{g/l}$ .

Serie cuantitativa: Se ajustan, con el patrón de  $0.2$  o  $1\mu\text{g/l}$ , los tiempos de retención y los espectros para todos los compuestos activos, incluidos los patrones internos. Si es necesario se modifica el área mínima de integración establecida en el método. Además de los requisitos exigidos a la serie cualitativa, la serie de cuantificación debe cumplir que el valor obtenido, tanto en patrones como en muestras control, esté dentro del intervalo del  $\pm 25\%$  de su valor nominal. Las rectas de calibrado de los diferentes elementos deben ser renovadas periódicamente.



Figura 27: Automuestreador conectado a un CG/MS

#### Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles mediante SPME-CG-MS/MS

Se trata del procedimiento PA/LMAG/36, que describe un método para identificar y determinar cualitativamente y/o cuantitativamente 24 compuestos orgánicos semivolátiles (Anexo) en aguas superficiales continentales y costeras mediante la técnica microextracción en fase sólida acoplada a la separación por cromatografía de gases de alta resolución y detección por espectrometría de masas-masas (SPME-CG-MS/MS).

El método ha sido creado para cumplir las normas de Calidad Ambiental establecidas en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, y de la *Ley 9/2010* del 4 de noviembre, de aguas de Galicia. Varias de las sustancias analizadas en este método están identificadas como sustancias peligrosas prioritarias en la legislación antes citada.

En dicha ley se establece los valores de concentración máxima admisible (CMA) y concentración media anual (MA), para cada uno de los elementos.

Se selecciona para cada compuesto los iones de cuantificación y los iones primarios, determinando también el potencial de ionización y el barrido de masas en cada caso.

#### **Principio del método**

Los compuestos orgánicos semivolátiles y el o los patrones internos añadidos a la muestra, se extraen de la muestra acuosa por microextracción en fase sólida con fibra de Poliacrilato de 60micras. Los compuestos son extraídos, por inmersión de la fibra en la muestra, mediante un proceso de absorción, la extracción se realiza en el módulo MMR del



inyector, cuando se completa el tiempo de extracción la fibra se desorbe por calor en el inyector del cromatógrafo pasando directamente los compuestos al cromatógrafo de gases donde se separan y pasan al espectrómetro de masas (MS) en el que se detectan.

La determinación por espectrometría de masas se realiza por la técnica de masas-masas que consiste en una primera ionización por impacto electrónico a 70eV de esta primera ionización se extrae uno o un grupo de iones (“ión precursor”) a los cuales se les realiza una segunda ionización en modo resonante con un potencial de ionización diferente para cada ión, este segundo fraccionamiento se adquiere en modo “full scan” con barrido de masas diferente para cada ión, se obtiene así un espectro de segunda generación (espectro de masas-masas). Se pueden seleccionar hasta 4 iones primarios para simultáneamente aislarlos, fraccionarlos y detectar su espectro secundario en su barrido de masas. Esta técnica, además de ser mucho más sensible que el tradicional barrido de masas permite que compuestos que no se separan por cromatografía (coeluyen), pero que tienen un ión primario diferente puedan ser identificados y medidos en la muestra de agua sin ningún problema. Como sólo se pueden seleccionar simultáneamente 4 iones, para su seguimiento para poder analizar todos los compuestos, la adquisición se divide en segmentos.

Cada compuesto se identifica por comparación de su tiempo de retención cromatográfico, comparación de su espectro de masas-masas, la relación señal/ruido mínima establecida y el área mínima establecida de cada compuesto, que se obtiene mediante el análisis de un patrón de calibración en las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

El análisis cuantitativo de los compuestos identificados se realiza por la técnica del patrón interno, en base al o a los iones característicos de cada compuesto, obtenidos del segundo fraccionamiento de masas (masas-masas).

### **Material**

- Botellas de cristal transparente de 2l.
- Viales de vidrio ámbar de 20ml con tapón de aluminio y cierres de PTFE/Silicona.
- Fibras de microextracción en fase sólida de PA de 60 micras.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Sistema de CG-MS/MS (Inyector automático, cromatógrafo de gases de alta resolución y espectrómetro de masas).

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Metanol.
- Helio.
- Patrones (De los 24 compuestos semivolátiles, de los 4 elementos utilizados como patrones internos).
- Matrices.

### **Procedimiento**

Al LMAG debe llegar la muestra transportada en frascos de vidrio ámbar. En un vial de 20ml de capacidad con tapón metálico y septum de PTFE-silicona, se introduce un agitador magnético y se añaden 18 ml de la muestra con pipeta automática y 20µl patrón interno con la pipeta eVol. Se cierra el vial y se lleva al equipo de análisis.

Los blancos se realizan de la misma manera que para las muestras. Se preparan también de forma similar los patrones de calibración y/o verificación, y las muestras dopadas para control.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Patrón de semivolátiles de 1ng/l.
- Muestra adicionada de 1ng/l.
- Muestras.
- Muestra adicionada (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Muestra adicionada de 1ng/l.
- Muestras.
- Muestra adicionada (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

### **Procedimiento instrumental**

El sistema para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en muestras acuosas por SPME-CG-MS-MS consta de tres módulos independientes acoplados y sintonizados entre sí, cada módulo tiene su propio sistema de gestión.

Deben optimizarse los tres módulos:

- Método del inyector automático (Fibra de poliacrilato de 60micras, velocidad del agitador, tiempo y temperatura de incubación, tiempo de agitación, penetración de la fibra en el vial, exposición de la fibra, tiempo de extracción, zona de desorción...).
- Método del cromatógrafo (Temperatura del inyector, splitless, gas portador, columna, flujo del gas portador, programa de temperaturas del horno...).
- Método del detector de espectrometría de masas (tipo de ionización, voltaje de ionización, modo de medida, rango de barrido de masas, velocidad de barrido).

Una vez el equipo está estabilizado se escoge el método que nos interesa (cualitativo o cuantitativo) y se procede a cargar la tanda analítica correspondiente, tal como se puso

antes. En el caso del método cuantitativo, se activan sólo los compuestos que han sido identificados en la serie cualitativa.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Serie cualitativa: Una vez adquirimos los datos del patrón de 1ng/l se ajustan los tiempos de retención y el espectro para todos los compuestos, incluidos los patrones internos. Se comprueba también si cumple el criterio del área mínima del método, en caso de que no sea así se establece un área mínima de integración del método. Se comprueba a continuación las muestras control. Para aceptar los resultados se comparan los resultados de las muestras con el patrón de 1ng/l, y deben cumplir los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención  $\pm 0.2$ min para cada compuesto.
- Relación señal/ruido  $> 20$ .
- Similitud espectral  $> 800$ .
- Área mínima del método  $< 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de su límite de detección.
- Área mínima del método para los patrones internos  $> 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de concentración 1ng/l.

Serie cuantitativa: Se ajustan, con el patrón de 1ng/l, los tiempos de retención y los espectros para todos los compuestos activos, incluidos los patrones internos. Si es necesario se modifica el área mínima de integración establecida en el método. Además de los requisitos exigidos a la serie cualitativa, la serie de cuantificación debe cumplir que el valor obtenido, tanto en patrones como en muestras control, esté dentro del intervalo del  $\pm 25\%$  de su valor nominal. La recta de calibrado de los diferentes elementos deben ser renovadas periódicamente.

### *Determinación de difenilétres bromados mediante SPME-CG-MS/MS*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/39, este procedimiento describe un método para identificar y determinar cualitativamente y/o cuantitativamente 6 difeniléteres bromados (Anexo), en aguas superficiales continentales y costeras, mediante la técnica microextracción en fase sólida acoplada a la separación por cromatografía de gases de alta resolución y detección por espectrometría de masas-masas (SPME-CG-MS/MS).

Este método ha sido creado y adaptado a las características del LMAG con el fin de cumplir las normas de Calidad Ambiental que aparecen en la *Directiva 2013/39/UE*, donde se establece la concentración máxima admisible (CMA) y la concentración media anual (MA) de cada uno de los compuestos a determinar.

Los difeniléteres bromados forman una familia de 209 congéneres que varían en el grado de bromación desde el monobromado hasta el totalmente bromado decabromado. Cada congénere tiene asignado un número por la IUPAC y se nombran abreviadamente por BDE-número IUPAC (Anexo).

### **Principio del método**

Los BDE's y el patrón interno (BDE-77) añadido a la muestra, se extraen de la muestra acuosa por microextracción en fase sólida con fibra de Poliacrilato de 60micras. Los compuestos son extraídos, por inmersión de la fibra en la muestra, mediante un proceso de absorción, la extracción se realiza en el módulo MMR del inyector, cuando se completa el tiempo de extracción la fibra se desorbe por calor en el inyector del cromatógrafo pasando directamente los compuestos al cromatógrafo de gases donde se separan y pasan al espectrómetro de masas (MS) en el que se detectan.

La determinación por espectrometría de masas se realiza por la técnica de masas-masas que consiste en una primera ionización por impacto electrónico a 70eV, de esta primera ionización se extrae uno o un grupo de iones (“ión precursor”) a los cuales se les realiza una segunda ionización en modo resonante con un potencial de ionización diferente para cada ión, este segundo fraccionamiento se adquiere en modo “full scan” con barrido de masas diferente para cada ión, se obtiene así un espectro de segunda generación (espectro de masas-masas). Se pueden seleccionar hasta 4 iones primarios para simultáneamente aislarlos, fraccionarlos y detectar su espectro secundario en un barrido de masas “full scan”. Permite además identificar y medir compuestos que no se separan por cromatografía (coeluyen). Como sólo se pueden seleccionar simultáneamente 4 iones para su seguimiento, para poder analizar todos los compuestos la adquisición se divide en segmentos.

Cada compuesto se identifica por comparación de su tiempo de retención cromatográfico, comparación de su espectro de masas-masas, la relación señal/ruido mínima establecida y el área mínima establecida para cada compuesto, que se obtiene mediante el análisis de un patrón de calibración en las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

El análisis cuantitativo de los compuestos identificados se realiza por la técnica del patrón interno, en base al o a los iones característicos de cada compuesto, obtenidos del segundo fraccionamiento de masas (masas-masas).

### **Material**

- Viales de vidrio de 20ml con tapón de metal con rosca y cierres de PTFE/Silicona.
- Fibras de microextracción en fase sólida de PA de 60micras.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Sistema de CG-MS/MS (Inyector automático, cromatógrafo de gases de alta resolución y espectrómetro de masas).

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura purgada.
- Metanol.
- Acetona.
- Helio.
- Patrones (Mezcla de los congéneres de BDE y el patrón interno BDE-77).
- Matrices.

### **Procedimiento**

Al LMAG debe llegar la muestra transportada en frascos de vidrio ámbar. En un vial de 20ml de capacidad con tapón metálico y septum de PTFE-silicona, se introduce un agitador magnético y se añaden 18 ml de la muestra con pipeta automática y 20µl patrón interno con la pipeta eVol. Se cierra el vial y se lleva al equipo de análisis.

Los blancos se realizan de la misma manera que para las muestras. Se preparan también de forma similar los patrones de calibración y/o verificación y las muestras dopadas para control.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Patrón de BDE de 1ng/l.
- Muestra adicionada de 1ng/l.
- Muestras.
- Muestra adicionada (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Muestras adicionadas de 1ng/l, 15ng/l y/o 50ng/l, según sea necesario.
- Muestras.
- Muestras adicionadas (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

### **Procedimiento instrumental**

El sistema para el análisis BDE's en muestras acuosas por SPME-CG-MS-MS (figura 28) consta de tres módulos independientes acoplados y sintonizados entre sí, cada módulo tiene su propio sistema de gestión.

Deben optimizarse los tres módulos:

- Método del inyector automático (Fibra de poliacrilato de 60micras, velocidad del agitador, tiempo y temperatura de incubación, tiempo de agitación, penetración de la fibra en el vial, exposición de la fibra, tiempo de extracción, tiempo de deserción...).
- Método del cromatógrafo (Temperatura del inyector, splitless, gas portador, columna, flujo del gas portador, programa de temperaturas del horno...).
- Método del detector de espectrometría de masas (tipo de ionización, voltaje de ionización, modo de medida, rango de barrido de masas, velocidad de barrido).

Una vez el equipo está estabilizado se escoge el método que nos interesa (cualitativo o cuantitativo) y se procede a cargar la tanda analítica correspondiente, tal como se puso antes. En el caso del método cuantitativo, se activan sólo los compuestos que han sido identificados en la serie cualitativa.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Serie cualitativa: Una vez adquirimos los datos del patrón de 1ng/l se ajustan los tiempos de retención y el espectro para todos los compuestos, incluidos los patrones internos. Se comprueba también si cumple el criterio del área mínima del método, en caso de que no sea así se establece un área mínima de integración del método. Se comprueba a continuación las muestras control. Para aceptar los resultados se comparan los resultados de las muestras con el patrón de 1ng/l, y deben cumplir los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención  $\pm 0.2$ min para cada compuesto.
- Relación señal/ruido  $> 20$ .
- Similitud espectral  $> 800$ .
- Área mínima del método  $< 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de su límite de detección.
- Área mínima del método para los patrones internos  $> 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de concentración 1ng/l.

Serie cuantitativa: Se ajustan, con el patrón de 1ng/l, los tiempos de retención y los espectros para todos los compuestos activos, incluidos los patrones internos. Si es necesario se modifica el área mínima de integración establecida en el método. Además de los requisitos exigidos a la serie cualitativa, la serie de cuantificación debe cumplir que el valor obtenido, tanto en patrones como en muestras control, esté dentro del intervalo del  $\pm 25\%$  de su valor nominal. La recta de calibrado de los diferentes elementos deben ser renovadas periódicamente.



**Figura 28: SPME-CG-MS/MS**

### Determinación de compuestos fenólicos mediante HS-SPME-CG/MS

Se trata del procedimiento PA/LMAG/41, este describe las operaciones a realizar y requisitos mínimos para la detección, identificación y cuantificación de 5 compuestos fenólicos (Anexo) en aguas superficiales continentales y costeras, mediante la técnica de microextracción en fase sólida en espacio de cabeza (HS-SPME) acoplada a la separación por cromatografía de gases de alta resolución y detección por espectrometría de masas (SPME-CG/MS).

La finalidad de este procedimiento es cumplir las normas de Calidad ambiental establecidas en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, y en la *Ley 9/2010* del 4 de noviembre, de Aguas de Galicia.

En dicha legislación se establecen los valores de concentración máxima admisible (CMA) y concentración media anual (MA) para los compuestos a analizar.

### **Principio del método**

Los compuestos fenólicos analizados y el patrón interno añadido a la muestra, se extraen de la muestra acuosa mediante la derivatización con ácido acético obteniéndose sus respectivos esteres metilados y la posterior extracción de dichos esteres por microextracción en fase sólida (SPME) en modo espacio de cabeza. Básicamente, el método consiste en una derivatización previa de los compuestos mediante ácido acético a sus respectivos esteres, a continuación con calor se evaporaran los esteres y se realiza una microextracción en fase sólida en esta fase gaseosa con fibra de Poliacrilato de 65micras. Los compuestos son derivatizados y extraídos en la fibra por un proceso de absorción en el módulo MMR del inyector, cuando se completa el tiempo de extracción la fibra se desorbe por calor en el inyector del cromatógrafo pasando directamente los compuestos al cromatógrafo de gases donde se separan y al final se detectan en el espectrómetro de masas (MS).

Cada compuesto se identifica por comparación de su tiempo de retención cromatográfico, comparación de su espectro, la relación señal/ruido mínima establecida y el área mínima establecida de cada compuesto, estos se obtienen mediante el análisis de un patrón del nivel más bajo de calibración en las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

El 4-Nonilfenol (mezcla de isómeros), es un producto técnico, por lo tanto el cromatograma de masas de su ión característico muestra un perfil de isómeros que normalmente consta de 3 a 8 picos principales, por lo tanto para su identificación debe compararse el perfil de la muestra con el perfil obtenido del patrón de calibración.

El análisis cuantitativo de los compuestos identificados se realiza por la técnica del patrón interno, en base al o a los iones característicos de cada compuestos.

La determinación por espectrometría de masas se realiza con ionización por impacto electrónico a 70eV y la adquisición en modo “full scan” con barrido de masas entre 60 y 350m/z.

### **Material**

- Pipetas de doble aforo y eVol de diferentes volúmenes.
- Viales de vidrio de 20ml con tapón de aluminio y cierres de PTFE/Silicona.
- Fibra de de microextracción en fase sólida de PA de 65micras.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Equipo de SPME-CG-MS (Inyector automático, cromatografo de gases de alta resolución y espectrómetro de masas).
- Balanza analítica de precisión  $\pm 0.1$ mg.

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Metanol.
- Cloruro sódico.
- Carbonato potásico.
- Helio.
- Patrones (De los diferentes fenoles y el patrón interno).
- Matrices.

### **Procedimiento**

Al LMAG debe llegar la muestra transportada en frascos de vidrio ámbar. En un vial de 20ml de capacidad con tapón metálico y septum de PTFE-silicona, se introduce un agitador magnético y se añaden 1g de cloruro sódico. A continuación se añaden 10ml de la muestra con pipeta de doble aforo y 20 $\mu$ l patrón interno con la pipeta eVol. Se añade después 1ml de carbonato potásico al 5% en agua con una punta pasteur y 50 $\mu$ l de anhídrido acético puro con la pipeta eVol. Se cierra el vial y se lleva al equipo de análisis, el análisis debe realizarse antes de las 24h.

El carbonato potásico debe prepararse el día del análisis, ya que se degrada. Para eso se pesa la cantidad necesaria de carbonato potásico y se disuelve en un matraz aforado con agua ultrapura.



Los blancos, los patrones de calibración y/o verificación, y las muestras dopadas para control se realizan de la misma manera que para las muestras.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Patrón de BDE de 0.1µg/l.
- Muestra adicionada de 0.1µg/l.
- Muestras.
- Muestra adicionada (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Muestra adicionada de 0.1µg/l.
- Muestras.
- Muestras adicionadas 0.2µg/l, 0.25µg/l y 0.3µg/l según el valor previsible de concentración.

### **Procedimiento instrumental**

El sistema para el análisis de compuestos fenólicos en agua por SH-SPME consta de dos módulos independientes acoplados y sintonizados entre sí, cada módulo tiene su propio sistema de gestión.

Deben optimizarse las condiciones:

- Método del inyector automático (Fibra de PA de 65micras, velocidad del agitador, tiempo y temperatura de incubación, tiempo de agitación, penetración de la fibra en el vial, exposición de la fibra, tiempo de extracción, tiempo de deserción...).
- Método del cromatógrafo gases masas
  - ✓ Condiciones del cromatógrafo (Temperatura del inyector, splitless, columna, flujo del gas portador, programa de temperaturas del horno...).
  - ✓ Condiciones del detector de espectrometría de masas (tipo de ionización, voltaje de ionización, modo de medida, rango de barrido de masas, velocidad de barrido).

Una vez el equipo está estabilizado se escoge el método que nos interesa (cualitativo o cuantitativo) y se procede a cargar la tanda analítica correspondiente, tal como se puso antes. En el caso del método cuantitativo, se activan sólo los compuestos que han sido identificados en la serie cualitativa.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Serie cualitativa: Una vez adquirimos los datos del patrón de 0.1µg/l se ajustan los tiempos de retención y el espectro para todos los compuestos, incluidos los patrones internos. Se comprueba también si cumple el criterio del área mínima del método, en caso de que no sea así se establece un área mínima de integración del método. Se comprueba a continuación las muestras control. Para aceptar los resultados se comparan los resultados de las muestras con el patrón de 1µg/l, y deben cumplir los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención  $\pm 0.3$ min para cada compuesto.
- Relación señal/ruido  $> 20$ .
- Similitud espectral  $> 900$ .
- Área mínima del método  $< 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de su límite de detección.
- Área mínima del método para los patrones internos  $> 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de concentración 0.1µg/l.

Serie cuantitativa: Se ajustan, con el patrón de 0.1µg/l, los tiempos de retención y los espectros para todos los compuestos activos, incluidos los patrones internos. Si es necesario se modifica el área mínima de integración establecida en el método. Además de los requisitos exigidos a la serie cualitativa, la serie de cuantificación debe cumplir que el valor obtenido, tanto en patrones como en muestras control, esté dentro del intervalo del  $\pm 25\%$  de su valor nominal. La recta de calibrado de los diferentes elementos deben ser renovadas periódicamente.

### *Determinación de di(2-etilhexil)ftalato mediante SPME-CG/MS*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/40, este procedimiento describe las operaciones a realizar y requisitos mínimos para la detección, identificación y cuantificación del Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), en aguas superficiales continentales y costeras, mediante la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a la separación por cromatografía de gases de alta resolución y detección por espectrometría de masas (SPME-CG/MS).

La finalidad de este método es determinar el DEHP, con número C.A.S. 117-81-7, para cumplir las normas de Calidad Ambiental que aparecen en el *Real Decreto 60/2011* del 21 de enero, sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y la *Ley 9/2010* del 4 de noviembre, de aguas de Galicia.

En la legislación vigente se indica que la concentración media anual (MA) para este compuesto es de 1.3µg/l.

### **Principio del método**

El DEHP y el patrón interno (DEHP-D4) añadido a la muestra, se extraen de la muestra acuosa mediante la técnica de la microextracción en fase sólida (SPME) que consiste en la inmersión y agitación de una fibra de Polidimetilsiloxano de 30micras durante un tiempo determinado en la muestra. Los compuestos se retienen en la fibra por un proceso de absorción, cuando se completa el tiempo de extracción la fibra se desorbe por calor en el inyector del cromatógrafo pasando directamente los compuestos al cromatógrafo de gases donde se separan y pasan al espectrómetro de masas en el que se detectan.

Cada compuesto se identifica por comparación de su tiempo de retención cromatográfico, comparación de su espectro, la relación señal/ruido mínima establecida y el área mínima establecida de cada compuesto, estos se obtienen mediante el análisis de un patrón de calibración en las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

El análisis cuantitativo de los compuestos identificados se realiza por la técnica del patrón interno, en base al o a los iones característicos de cada compuesto.

La determinación por espectrometría de masas se realiza con ionización por impacto electrónico a 70eV y la adquisición en modo “full scan” con barrido de masas entre 100 y 200 m/z.

### **Material**

- Viales de vidrio de 2ml con tapón de rosca y cierres de PTFE/Silicona.
- Fibra de microextracción de PDME de 30micras.
- Material general de laboratorio.

### **Equipos**

- Sistema de SPME-CG-MS (Inyector automático, cromatógrafo de gases de alta resolución y espectrómetro de masas).

### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Metanol.
- Helio.
- Patrones (De referencia (DEHP) e interno).
- Matrices.

### **Procedimiento**

Al LMAG debe llegar la muestra transportada en frascos de vidrio ámbar. Se transfieren 1.5ml de muestra a un vial de 2ml y se añaden 20µl de patrón interno preparado en metanol. Se cierra el vial y se lleva al equipo de análisis.

Los blancos, los patrones de calibración y/o verificación, y las muestras dopadas para control se realizan de la misma manera que para las muestras.

Se pueden realizar dos tipos de series analíticas, según sea un cribado o una cuantificación. Las series de cribado se realizan siempre que se trata de muestras de rutina no analizadas previamente, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Patrón de DEHP de 0.4µg/l.
- Muestra adicionada de 0.4µg/l.
- Muestras.
- Muestra adicionada (Se termina la serie repitiendo los controles de calidad).

La serie de cuantificación se realiza cuando se pretende cuantificar el contenido de algún analito en alguna muestra analizada previamente o en los casos en que por la procedencia de la muestra haya una alta probabilidad de que contenga alguna de las sustancias analizadas, la tanda analítica está construida por:

- Blanco de agua ultrapura.
- Muestra adicionada de 0.4µg/l.
- Muestras.
- Muestras adicionadas 1.2µg/l y/o 2.0µg/l según el valor previsible de concentración.

### **Procedimiento instrumental**

El sistema para el análisis de DEHP en agua por SPME-CG-MS (figura 29) consta de un único módulo, el sistema cromatográfico con inyector que permite realizar la microextracción en fase sólida de forma automática, por lo tanto un solo método alberga todas las condiciones del análisis.

Deben optimizarse las condiciones:

- Condiciones del inyector automático (Tiempo y temperatura de desorción, inmersión de la fibra, tiempo de absorción...).
- Condiciones del cromatógrafo (Temperatura del inyector, splitless, gas portador, columna, flujo del gas portador, programa de temperaturas del horno...).
- Condiciones del detector de espectrometría de masas (tipo de ionización, voltaje de ionización, modo de medida, rango de barrido de masas, velocidad de barrido).

Una vez el equipo está estabilizado se escoge el método que nos interesa (cualitativo o cuantitativo) y se procede a cargar la tanda analítica correspondiente, tal como se puso antes. En el caso del método cuantitativo, se activan sólo los compuestos que han sido identificados en la serie cualitativa.

### **Criterios de aceptación de resultados**

Se comprueba la veracidad, repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, y se estima la incertidumbre.

La incertidumbre debe ser menor al 50%. El límite de cuantificación debe ser inferior al 30% del valor nominal establecido en la norma.

Serie cualitativa: Una vez adquirimos los datos del patrón de 0.4µg/l se ajustan los tiempos de retención y el espectro para todos los compuestos, incluidos los patrones internos. Se comprueba también si cumple el criterio del área mínima del método, en caso de que no sea así se establece un área mínima de integración del método. Se comprueba a continuación las muestras control. Para aceptar los resultados se comparan los resultados de las muestras con el patrón de 0.4ng/l, y deben cumplir los siguientes requisitos:

- Tiempo de retención  $\pm 0.2$ min para cada compuesto.
- Relación señal/ruido  $> 20$ .
- Similitud espectral  $> 900$ .
- Área mínima del método  $< 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de su límite de detección.
- Área mínima del método para los patrones internos  $> 1/2$  del área de dicho compuesto en el patrón de concentración 0.4µg/l.

Serie cuantitativa: Se ajustan, con el patrón de 0.4µg/l, los tiempos de retención y los espectros para todos los compuestos activos, incluidos los patrones internos. Si es necesario se modifica el área mínima de integración establecida en el método. Además de los requisitos exigidos a la serie cualitativa, la serie de cuantificación debe cumplir que el valor obtenido, tanto en patrones como en muestras control, esté dentro del intervalo del  $\pm 25\%$  de su valor nominal. La recta de calibrado de los diferentes elementos deben ser renovadas periódicamente.



**Figura 29: SPME-CG-MS**

### Pluviometría

Se trata de analizar el agua de lluvia recogida en los captadores de deposición. A estas aguas se le pueden realizar diferentes determinaciones aunque las más comunes son las que aparecen a continuación.

#### **Material**

- Equipo de filtrado a vacío (Kitasato-soporte para filtros de 47mm y embudo de filtración).
- Filtros de 1.2mm de fibra de vidrio y de 0.45mm de membrana de acetato de celulosa.
- Pinzas de extremos planos.
- Recipientes de polietileno y de vidrio.

- Material general del laboratorio.
- Balanza analítica con resolución mínima de 10mg.
- Estufa.

#### **Reactivos y gases**

- Agua ultrapura.
- Ácido nítrico concentrado 65%.

#### **Procedimiento**

- Se determina el pH y la conductividad:

El procedimiento ha sido explicado con anterioridad.

- Filtración:

Se agita el bote para conseguir homogeneidad. Se filtra un litro por un filtro de 1.2mm haciendo un vacío. En la mayoría de las ocasiones a continuación se vuelve a filtrar el líquido, esta vez por un filtro de poro de 0.45micras.

- Sólidos sedimentables:

Se determina mediante la pesada del filtro de 1.2mm de poro por el que se hace pasar 1litro de muestra, utilizando un cono imhoff. Se deja un día en la estufa a 105°C. Por diferencia de pesada se determina los sólidos en suspensión. El vidrio de reloj y el filtro deben pesarse antes de la determinación

- Sólidos en suspensión:

Se determinan mediante la recogida de 250ml de líquido filtrado por filtros de 1.2mm. Se deja un día en la estufa a 105°C. Por diferencia de pesada se determina los sólidos en suspensión. El vaso debe pesarse antes de la determinación.

- Aniones y cationes

Se añaden a un bote 50ml de la muestra que ha sido filtrada por el filtro de 0.45µm. El resto del procedimiento ya ha sido explicado con anterioridad.

- Metales

Se determina con la muestra que ha sido filtrada por 0.45µm. Se añade una cantidad de ácido nítrico que ha sido determinado mediante una pipeta no automática. El ácido nítrico actúa de conservante y es necesario para el ICP. El resto del procedimiento se explica en el siguiente apartado.

*Determinación de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn en muestras de precipitación mediante ICP-AES*

Se trata del procedimiento PA/LMAG/32, que tiene por objeto describir un método para la determinación del contenido de elementos disueltos en muestras de agua de precipitación mediante espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente. Cada elemento es analizado a la longitud de onda que le corresponde.

### **Principio del método**

La espectrometría de emisión atómica de plasma con acoplamiento inductivo es una técnica de análisis multielemental muy ampliamente utilizada para la determinación de metales en muy diversas matrices medioambientales. Esta técnica nos permite analizar gran cantidad de analitos en muy poco tiempo.

El método está basado en la medición de la emisión atómica por medio de una técnica de espectroscopia óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol formado se transporta hasta la antorcha de plasma en donde tiene lugar la excitación. Un plasma de radiofrecuencia acoplado inductivamente (ICP) genera los correspondientes espectros de líneas de emisión atómicas. Los espectros son dispersados por un espectrómetro de red de difracción y los detectores se encargan de medir las intensidades de las líneas. Las señales originadas en los detectores se procesan y controlan mediante un sistema informático.

### **Material y equipos**

- Espectrómetro de emisión atómica óptico simultáneo con fuente de plasma acoplado inductivamente.
- Muestreador automático.
- Tubos de pirex de 20ml.
- Material general de laboratorio.

### **Reactivos**

- Agua ultrapura.
- Ácido nítrico 65%.
- Solución estándar multielementos para ICP.
- Material de referencia certificado.
- Solución de calibración y patrones de los diferentes elementos.

### **Procedimiento**

Las muestras previamente filtradas se acidificarán con HNO<sub>3</sub> al 1%. El mismo día de filtración de la muestra se realizará un blanco con agua destilada que se acidificará del mismo modo que las muestras.

Se preparará un material de referencia certificado y una solución estándar multielemental comercial.

La recta de calibrado se preparará 1 vez al mes utilizando los patrones multielementales, sin embargo, cada día se prepara algunos de los niveles de la recta para los controles de

calidad. En ocasiones debe realizarse una curva para bajas concentraciones y otra para altas concentraciones.

La serie analítica es por tanto:

- Blanco de calibrado.
- Niveles de la recta del calibrado.
- Material de referencia certificado.
- Solución estándar multielemental comercial.
- Muestras.

### **Procedimiento experimental**

Se respetarán el tiempo de acondicionamiento del ICP-AES (figura 30), así como el tiempo de purga de argón. Se comprueba la correcta calibración de longitudes de onda, si ha transcurrido más de un mes desde la última calibración se realizará una nueva.

Cada elemento tiene seleccionado la longitud de onda más adecuada, para ello se ha tenido que tener en cuenta el tipo de matriz que se va a analizar.

Se optimizan también las condiciones de trabajo para el método de análisis, potencia, flujo del plasma, flujo auxiliar de argón, presión del nebulizador, tiempo de lavado, tiempo de lectura de cada réplica, número de réplicas, velocidad de la bomba peristáltica...

### **Criterios de aceptación de los resultados**

Control instrumental: Tras la lectura de un material de referencia certificado y de una solución estándar multielemental comercial, serán admitidos como satisfactorios aquellos valores de porcentaje de recuperación comprendidos entre un 85 y un 115%.

Control del proceso analítico: Se realizará el análisis de una muestra por duplicado, aceptándose como válida un coeficiente de variación de hasta un 15%.

Recta de calibrado: Se admitirá un máximo de error  $\leq 30\%$ . Los porcentajes de recuperación deben estar entre 85-115% para poder dar los niveles de la recta de calibrado como admitidos.

Repetibilidad: Se darán por válidos aquellos resultados en los cuales el %RSD sea  $\leq 10\%$ . En caso de ser mayor se eliminará una de las réplicas para subsanar el error, y si aun así este persiste, se procederá a la repetición del ensayo.



**Figura 30: ICP-AES**



## MUESTRAS SÓLIDAS

Las muestras sólidas que se reciben en el laboratorio suelen necesitar un pretratamiento para posteriormente ser analizadas según mismos procedimientos que las aguas. En algunas ocasiones las determinaciones se realizan sobre la muestra húmeda es el caso de los COVs, semivolátiles o hidruros entre otros. En este caso no se realiza este pretratamiento, realizando un procedimiento para el análisis diferente al utilizado en el caso de las aguas.

A continuación expongo los procedimientos llevados a cabo para el acondicionamiento de las muestras sólidas.

### Preparación de muestras sólidas objeto de ensayo

Se trata de la instrucción técnica IT/LMAG/07, esta tiene por objeto describir los pretratamientos requeridos por las muestras sólidas o pastosas (suelo, lodos, residuos, sedimentos,...) que van a ser sometidas posteriormente a análisis.

### **Procedimiento**

Dependiendo del tipo de muestra y de la humedad que tenga la muestra, se pasa la muestra a recipientes que no absorba la humedad ni contamine la muestra, donde se mezcla y homogeniza dispersando manualmente o mediante un martillo.

Una vez homogéneo se toma la muestra necesaria para realizar las determinaciones que se hacen sobre muestra húmeda.

- Secado.
  - ✓ Secado al aire:  
Se extiende la muestra en un recipiente que absorba la humedad. Es esencial evitar la luz directa al sol. El tiempo de secado depende del tipo de muestra y otros diversos factores.
  - ✓ Secado en estufa de aire forzado:  
Se coloca un recipiente con la muestra en la estufa a una temperatura inferior a 40°C. El tiempo de secado depende del tipo de muestra y otros diversos factores.
  - ✓ Liofilizado (figura 31):  
Se extiende la muestra en bandejas o en los frascos del liofilizador y se congelan de un día para otro a -30°C tapadas con papel parafilm. La bomba del liofilización debe encenderse con antelación y debe ponerse vaselina en las bases del soporte de metacrilato para fijar el vacío. Una vez hecho esto se conecta el vacío, tardará un rato en que este vacío se consiga. Se deja liofilizar un mínimo de



Figura 31: Liofilizador.

20h y después se añaden otras 4h para el secado final. Debe esperarse a que el vacío se pierda antes de la retirada de las bandejas. El equipo debe limpiarse al día siguiente vaciando el agua que queda en su interior.

- Trituración y molienda.

Cuando tras el proceso de secado se han formado agregados, será necesaria la trituración. Dependiendo de la dureza de la muestra, se escogerá la forma de trituración, pudiendo ser:

- ✓ Mortero de porcelana.
- ✓ Molino de bolas.
- ✓ Triturador de mandíbulas.
- Tamizado.

Es esencial que los aparatos utilizados no añadan o eliminen ninguna de las sustancias a investigar. Tamizar la totalidad de la muestra por un matriz manual de 1, 2, 4 o 4,5mm de luz de maya según los análisis que vayamos a realizar. Por norma general, en caso de que pidan lixiviados se tamizara por una red de 4mm, mientras que para la mayoría de determinaciones se tamizará por maya más pequeña.

Se recoge la porción que ha pasado por el tamiz en una resma de papel y se mezcla para homogeneizarla. Se guarda en un recipiente de plástico o vidrio.

- Preparación de la muestra para la medida de pH y Conductividad Eléctrica.

Se realiza sobre la muestra una vez seca, pesando una cantidad determinada de muestra en una balanza analítica con precisión 0.01g y se añade agua desionizada. Se pone a agitar con un agitador magnético durante 30 min aproximadamente.

Una vez transcurrido este tiempo se procede a medir el pH y la Conductividad Eléctrica según los procedimientos internos del laboratorio indicados anteriormente.

- Preparación de la muestra lixiviada

Las muestras deben estar secas, trituradas, tamizadas y homogeneizadas, y el tamaño de partícula de la muestra no debe ser superior a 4mm. El material no triturable de la muestra debe separarse y anotarse el peso y la naturaleza del material.

Debe realizarse en paralelo la determinación del contenido en materia seca y de la humedad según el procedimiento PA/LMAG/01. También debe determinarse la humedad residual, por el mismo procedimiento; una vez seca, triturada y tamizada la muestra y estabilizada a temperatura ambiente.

Este ensayo se realiza a temperatura ambiente. Se pesa una cantidad conocida de muestra en un bote de plástico y se añade agua desionizada. Se coloca el bote bien tapado para que no pierda en el lixivador. Se agita la mezcla en el lixivador durante 30min y se mide el pH y la conductividad a 20°C. Se vuelve a dejar la muestra en el lixivado y se deja hasta que haya transcurrido 24h desde el inicio del proceso.

Se deja decantar la muestra y se filtra empleando un dispositivo de filtración o de vacío a través de un filtro de fibra de vidrio y el eluato se vuelve a filtrar por una membrana de 0.45micras.

Se mide el volumen del filtrado obtenido y se vuelve a medir el pH y la conductividad a 20°C.

Se divide el eluato en un número adecuado de sub-muestras para los diferentes análisis químicos y se determinan las concentraciones de los constituyentes solicitados empleando los métodos de análisis de aguas desarrollados en el laboratorio.

#### Determinación del contenido de humedad y materia seca en muestras sólidas

Se trata del procedimiento PA/LMAG/01, este tiene por objeto describir el método utilizado para la determinación de la humedad y del contenido de materia seca de una muestra sólida.

Es aplicable a muestras de suelo, lodos líquidos, pastosos o sólidos, residuos y en general a todo tipo de muestras sólidas.

#### **Material, equipos y reactivos**

- Cápsula de porcelana.
- Estufa con ventilación forzada y control termostático de temperatura.
- Desecador, con un agente desecante activo.
- Balanza analítica precisión  $\pm 0.1$ mg.

#### **Procedimiento**

Se coloca la capsula de porcelana en la estufa de secado a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante media hora. Tras enfriarlo en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente, se pesa el recipiente. Se pesa una cantidad apropiada de muestra y se vuelve a colocar la capsula en la misma estufa hasta peso constante.

Una vez dejada enfriar en el secador se pesa la capsula por primera vez. Se vuelve a dejar la capsula en la estufa y tras una hora se repite la pesada. El pesado no debe diferir más del 0.5%, alegando así que se ha alcanzado el peso constante. En caso contrario la muestra se vuelve a meter en la estufa de secado hasta que se alcanza el peso constante.

El contenido en humedad (H%) y materia seca (MS%), expresados en tanto por ciento en peso, se calcula utilizando las siguiente ecuaciones:

$$H\% = \frac{(P_{muestra} + P_{tara}) - P_{final}}{P_{muestra}} \times 100 \quad / \quad MS\% = \frac{P_{final} - P_{tara}}{P_{muestra}} \times 100 \quad \text{o} \quad MS\% = 100 - H\%$$

Donde:

$P_{tara}$ : Peso de la cápsula de porcelana vacía y seca, en gramos.

$P_{muestra}$ : Peso de la muestra antes del secado, en gramos.

$P_{final}$ : Peso de la cápsula con la muestra seca, en gramos.

### Determinación de las cenizas y del contenido de materia orgánica en muestras sólidas

Se trata del procedimiento PA/LMAG/38, este tiene como objeto describir el método utilizado para la determinación de las cenizas y del contenido de materia orgánica de una muestra sólida realizadas por el método gravimétrico de calcinación.

Es aplicable a muestras de suelo, lodos líquidos, pastosos o sólidos, residuos y en general a todo tipo de muestras sólidas.

#### **Material, equipos y reactivos**

- Capsula de porcelana.
- Horno Mufla.
- Desecador, con un agente desecante activo.
- Balanza analítica precisión  $\pm 0.1$ mg.
- Nitrato de amonio.

#### **Procedimiento**

Se coloca la cápsula de porcelana en el horno mufla a  $450 \pm 5^\circ\text{C}$  durante media hora. Tras enfriar el desecador hasta temperatura ambiente se pesa la cápsula. Se pesa en la cápsula de porcelana una cantidad de muestra y se coloca la cápsula en el horno mufla durante 2h. En caso de que la muestra tenga un alto contenido en materia orgánica se calcinará a  $550^\circ\text{C}$ .

Si al sacar la muestra todavía existen partículas de color negro, se humedece el residuo utilizando una solución de nitrato de amonio preparado. Se repite el secado calentando el residuo lentamente. Una vez se deja enfriar en un desecador se pesa la cápsula de porcelana con su contenido.

El contenido en cenizas y materia orgánica (MO%), expresados en tanto por ciento en peso, se calcula utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Cenizas\% = \frac{P_{final} - P_{tara}}{P_{muestra}} \times 100 \quad / \quad MO\% = 100 - HR\% - Cenizas\%$$

HR%: Contenido de humedad residual, en tanto por ciento en peso.

$P_{tara}$ : Peso de la cápsula de porcelana vacía y calcinada, en gramos.

$P_{muestra}$ : Peso de la muestra antes de la calcinación, en gramos.

$P_{final}$ : Peso de la cápsula con la muestra calcinada, en gramos.

# **OTROS TRABAJOS REALIZADOS**

---

### Calibración y verificación de las balanzas

Se trata del procedimiento PE/LMAG/01, el cual es de aplicación a todas las calibraciones y verificaciones internas de balanzas analíticas y granatarios.

La calibración se realizará por comparación, varias veces y en varios puntos, de la indicación de la balanza a calibrar con el valor nominal corregido de un juego de masas patrón. Se calculará la corrección y la incertidumbre y se comprobará que cumple un criterio de aceptación preestablecido. Para este cálculo debe tenerse en cuenta la incertidumbre de la calibración, la incertidumbre de la pesada y la incertidumbre del equipo.

La calibración debe hacerse una vez al año mediante el juego de masas patrón que debe ser recalibrado cada dos años y certificado de trazabilidad ENAC. La balanza debe ser calibrada en todo el rango en el que sea utilizada.



**Figura 23: Juego de masas patrón.**

La verificación de las balanzas, se realiza con la finalidad de asegurar el funcionamiento correcto del equipo, y la calidad de las medidas entre sucesivas calibraciones. La verificación diaria se realiza pesando al menos en dos puntos dentro del rango de pesada y comprobando que la corrección obtenida es inferior a los límites de aceptación establecidos. La masa de verificación a de pertenecer cerca de la balanza para que se encuentren a la misma temperatura.

#### **Procedimiento**

La balanza debe estar encendida antes para su estabilización, debe realizarse una inspección visual (incluyendo el nivel de la burbuja, la limpieza del plato, etc.). Debe darse a la opción de auto-calibración automática y a continuación tararla. Se coloca la pesa en el centro del plato y se espera hasta la estabilización. Esto se repite las veces necesarias, cada pesa se repite 5 veces. Por último se comprueba que el resultado está dentro de los límites de aceptación establecidos.

### Calibración y verificación del material volumétrico

Se trata del procedimiento PE/LMAG/03, el cual es de aplicación a todas las calibraciones y verificaciones internas realizadas al material volumétrico incluido en el inventario de equipos de laboratorio, es decir: Matraces aforados, pipetas de doble aforo, pipetas graduadas, pipetas automáticas, pipetas electrónicas, buretas de vidrio, buretas digitales, probetas, dispensadores de líquidos, jeringas, tubos de digestión graduados y embudos Imhoff.

La calibración del material volumétrico se realizará calculando el volumen liberado por el material volumétrico, o contenido en el, a partir de la determinación de la masa del líquido que se encontraba en su interior realizando para ello cinco pesadas del volumen de agua desalojado o contenido en el mismo. Se tendrá en cuenta la temperatura, convirtiendo el volumen a volumen a temperatura de 20°C. La calibración se realizará, al menos, en tres puntos del rango, siendo uno de esos puntos el volumen más bajo de las medidas habituales y el resto en el 50 y 100% de su volumen nominal.

Algún material solo deberá ser calibrado a su llegada al laboratorio, mientras que otro tendrá que ser calibrado en un periodo definido de tiempo. A este último grupo pertenecen los equipos volumétricos de medida con sistemas de reglaje móviles o elementos con sistemas de desplazamiento de motor, tanto mecánicos como electrónicos.

En las verificaciones se realizará una única medida, comprobando que el resultado obtenido, se encuentra dentro de los límites establecidos. No será necesario registrar la temperatura del agua, simplemente comprobar que las condiciones ambientales son las requeridas para la calibración y uso del equipo.

### Preparación de reactivos

El laboratorio tiene que estar provisto de los reactivos necesarios para las determinaciones. Los reactivos y disoluciones madre no se preparan para cada determinación, por norma general, si no que tienen un periodo de validez que depende de la determinación, la concentración y el tipo de reactivos.

### Organización de neveras y reactivos

Los filtros deben conservarse en nevera a 22-23°C. En ocasiones estos filtros deben volver a ser analizados, por lo tanto debe acudir a estas neveras donde recuperar los filtros a analizar. Una vez haya pasado la campaña estos se congelan por si fuera necesario su uso posterior.

Cuando los reactivos nuevos llegan deben ser llevados al almacén donde se etiquetan poniendo el día que se recibieron, el reactivo del que se trata, el lote y la casa suministradora.

**RELACIÓN DE PROBLEMAS  
PLANTEADOS Y EL  
PROCEDIMIENTO SEGUIDO PARA  
SU RESOLUCIÓN**

---



**“Experiencia laboral en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia”**  
**RELACIÓN DE PROBLEMAS PLANTEADOS Y EL PROCEDIMIENTO**  
**SEGUIDO PARA SU RESOLUCIÓN**

---

En el tiempo en el que estuve en el laboratorio no se produjeron muchos problemas, encontrándoles a todos ellos solución.

*Medición de la concentración de Benzo(a)pireno y otros PAHs en el aire ambiente*

Durante esta determinación se observó que, en la evaporación algunos tubos sufrían un violento burbujeo lo que hacía que se perdiera parte de la muestra al ascender por el tubo. La solución fue ir subiendo la potencia lentamente, con esto se consiguió que el burbujeo fuera menos violento, impidiendo así la pérdida de muestra.

Se observaron también problemas con las recuperaciones, esto se debió a que los filtros habían sido congelados para su conservación, debido a esto hubo que optimizar la extracción para esta nueva situación.

Se observó también variación de los tiempos de retención, quedando algunos compuestos solapados. Se asoció al sangrado de la columna. Se comprobó que la columna llevaba tiempo funcionando y se decidió cambiar de columna, quedando así el problema solucionado. Con esto se comprobó además que la presión que daba algo alta, bajó al óptimo.

*Determinación de triazinas y fenilureas por LC/MS/MS*

Durante la determinación se observó un pico desconocido a un tiempo de retención de 12.5s aproximadamente, dado que no está en el intervalo en el que salen los elementos no interfiere y se pueden dar los datos por válidos.

Sin embargo se comprobó si venía de los filtros utilizados, ya que eran de una nueva casa comercial con la que no se había trabajado antes. Al comparar diversos patrones utilizando filtros de los utilizados antes y de los nuevos, se verificó que era causado por los nuevos filtros. Se decidió seguir utilizando estos filtros dado que no interfiere en el análisis, pero teniendo esto en cuenta para posibles interferencias futuras.

*Determinación de mercurio en aguas por espectrometría de fluorescencia atómica*

Durante la lectura del calibrado se observó que la pendiente era inferior a la que establece el criterio de aceptación. Se procedió a repetir el procedimiento para comprobar si era que la recta estaba mal preparada. Se observó que la pendiente seguía dando baja. Se procedió a realizar diversas pruebas variando diferentes parámetros. Sin embargo, y como no se encontró solución, se procedió a llamar al técnico que descubrió que había una válvula rota y la reemplazó. Se volvió a preparar la recta de calibrado y en este caso si se obtuvo una pendiente dentro de los criterios de aceptación.

**“Experiencia laboral en el Laboratorio de Medio Ambiente de Galicia”**  
**RELACIÓN DE PROBLEMAS PLANTEADOS Y EL PROCEDIMIENTO**  
**SEGUIDO PARA SU RESOLUCIÓN**

---

*Pipeta eVol*

Durante el uso de la evol se observó un ruido extraño procedente del interior. Por lo que se decidió abrir y limpiar la eVol, además de las jeringuillas utilizadas.

Una vez terminada la limpieza se volvió a recomponer y se observó que el ruido desaparecía. Se volvió a calibrar la eVol para así poder volver a utilizarla.

# **CONCLUSIONES Y VALORACIÓN PERSONAL DE LAS PRÁCTICAS**

---

Durante estas prácticas he podido desarrollar diversos conocimientos adquiridos tanto durante la carrera como durante el máster, además de adquirir nuevos conocimientos, tanto a nivel teórico como a nivel práctico.

Me han sido especialmente útiles los conocimientos adquiridos en las asignaturas de estrategias analíticas aplicadas al medio ambiente, calidad del aire y calidad del agua, realizadas durante el máster.

En las asignaturas de calidad del agua y calidad del aire, he estudiado los parámetros a determinar en estas dos matrices, así como su importancia y diferentes formas de determinación. Mientras que en la asignatura de estrategias analíticas aplicadas al medio ambiente, adquirí conocimientos de diferentes técnicas y aparatos utilizados hoy en día para la determinación de los parámetros en las matrices procedentes del medio ambiente.

Esto me hace comprobar en que los estudios que he realizado, tanto en el grado como en el máster, me están sirviendo y me servirán en un futuro para tener una buena base en el mercado laboral.

Destacar que estas prácticas han cubierto un porcentaje alto de mis expectativas al solicitar realizarlas en el LMAG. He aprovechado el tiempo al máximo y adquirido muchos conocimientos, además he adquirido desenvoltura en la realización de tareas en el laboratorio.

Se me ha permitido colaborar en una gran cantidad de procedimientos aprendiendo así como se obtienen más de 50 parámetros y el manejo de los aparatos necesarios para dicho fin. Además de colaborar en otras secciones del laboratorio igual de importantes como es la recogida de muestras y la realización de informes.

Con todo este recorrido por los diferentes ámbitos del laboratorio he podido aprender todo lo que implica el manejo de un laboratorio, desde la organización de las recogidas de muestras, hasta el tratamiento de los datos, tal y como exige la legislación o el organismo pertinente (Xunta de Galicia, Gobierno de España o la Unión Europea), con la posterior realización del informe pertinente.

Como conclusión final señalar que estas prácticas han contribuido a mi inclusión al medio laboral, además de aclararme dudas sobre el campo laboral al que me gustaría dedicarme en el futuro.

# **ANEXO**

---

Tabla de compuestos volátiles analizados en el procedimiento PA/LMAG/33.

**Tabla 6: Compuestos volátiles analizados y su número C.A.S.**

Nombre	Nº C-A-S.
Diclorometano	75-09-2
Cloroformo (Triclorometano)	67-66-3
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6
Tetracloruro de Carbono	56-23-5
Benceno	71-43-2
1,2-dicloroetano	107-06-2
Tricloroetileno	79-01-6
Tolueno	108-88-3
Tetracloroetileno	127-18-4
Clorobenceno	108-90-7
Etilbenceno	100-41-4
m-Xileno	108-38-3
p-Xileno	106-42-3
o-Xileno	95-47-6
1,3-Diclorobenceno	541-73-1
1,4-Diclorobenceno	106-46-7
1,2-Diclorobenceno	95-50-1
1,3,5-Triclorobenceno	108-70-3
1,2,4-Triclorobenceno	120-82-1
Naftaleno	91-20-3
1,2,3-Triclorobenceno	87-61-6

Tabla de compuestos semivolátiles analizados en el procedimiento PA/LMAG/36.

**Tabla 7: Compuestos semivolátiles analizados y su número C.A.S.**

Nombre	Nº C.A.S.
Hexaclorobutadieno	87-68-3
Pentaclorobenceno	608-93-5
Trifluralina	1582-09-8
Alfa-HCH	319-84-6
Hexaclorobenceno	118-74-1
Beta-HCH	319-85-7
Lindano (gamma-HCH)	58-89-9
Delta-HCH	319-86-8
Alacloro	15972-60-8
Heptacloro	76-22-8
Metalocloro	51218-45-2
Clorpirifós	2921-88-2
Aldrín	309-00-2
Isodrín	465-73-6
Heptacloro epóxido	1024-57-3
Clorfenvinfós	470-90-6
Alfa-Endosulfán	959-98-8
4,4'-DDE	72-55-9
Dieldrín	60-57-1
Endrín	72-20-8

Beta-Endosulfán	33213-65-9
4,4'-DDD	72-54-8
2,4'-DDT	789-02-6
4,4'-DDT	50-29-3

Tabla de compuestos bromados analizados en el procedimiento PA/LMAG/39.

Tabla 8: Congéneres bromados analizados, número C.A.S, número IUPAC y abreviaturas.

Nombre	Nº C.A.S	Nº IUPAC	Abreviatura
2,4,4'-Tribromodifenil éter	41318-75-6	28	DBE-28
2,2',4,4'-Tetrabromodifenil éter	5436-43-1	47	DBE-47
2,2',4,4',5-Pentabromodifenil éter	60348-60-9	99	BDE-99
2,2',4,4',6-Pentabromodifenil éter	189084-64-8	100	BDE-100
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodifenil éter	68631-49-2	153	BDE-153
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodifenil éter	207122-15-4	154	BDE-154

Tabla de compuestos fenolicos analizados en el procedimiento PA/LMAG/41.

Tabla 9: Compuestos fenolicos analizados y su número C.A.S.

Nombre	Nº C.A.S.
Pentaclorofenol (PcIP)	87-86-5
4-Nonilfenol (mezcla isómeros) (4NP-MT)	84852-15-3
4-n-Nonilfenol (4-n-NP)	104-40-5
4-(1,1',3,3'-Tetrametilbutilfenol) (OP)	140-66-9