



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MEDIO AMBIENTE

Determinación de As, Cd, Pb y Ni en Materia Particulada Atmosférica



MEMORIA DE TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Química

Universidad de A Coruña

Laia María Fariña Estramil

Julio 2012



INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MEDIO AMBIENTE





UNIVERSIDADE DE A CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

La Prof. Dra. Purificación López Mahía, Catedrática de Universidad *del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,*

CERTIFICA

Que el trabajo titulado "*Determinación de As, Cd, Pb y Ni en materia particulada atmosférica*" fue realizado por la estudiante del Grado en Química de la UDC Dña Laia María Fariña Estramil, y que como Tutora Académica del mismo autoriza su presentación como memoria de Trabajo de Fin de Grado a fin de que sea juzgado por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en la ciudad de A Coruña el veinte de julio de dos mil doce.

Fdo.

Determinación de As, Cd, Pb y Ni en Materia Particulada Atmosférica

MEMORIA DE TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Química

Universidad de A Coruña

Laia María Fariña Estramil

Julio 2012

RESUMEN

La presente memoria de Trabajo Fin de Grado se ha estructurado en ocho capítulos. El primero son los objetivos del estudio que de forma resumida son la comparación de dos métodos de digestión (calentamiento por conducción y por energía de microondas) para la extracción de As, Cd, Pb y Ni en muestras de particulado atmosférico con posterior medida por plasma acoplado inductivamente a espectrometría de masas (ICP-MS).

En el segundo se realiza una breve introducción sobre la contaminación atmosférica centrándose en el particulado atmosférico: características, orígenes, efectos y marco normativo; con el objetivo de destacar la importancia de los efectos sobre la salud humana y su inherente complejidad en cuanto a composición.

En el tercer capítulo se describen los sistemas de muestreo de particulado atmosférico así como las características de los filtros empleados en la toma de muestra.

En el cuarto, se desarrolla el tratamiento de muestras de particulado atmosférico, haciendo hincapié en la naturaleza de los ácidos a emplear y las fuentes auxiliares de energía para la mejora de extracción. Por último se describen las técnicas analíticas de determinación de metales en este tipo de muestras y los materiales de referencia disponibles.

En el capítulo V se describe la parte experimental, desde la toma de muestra hasta la determinación analítica especificando los dos métodos de digestión empleados, así como la instrumentación, materiales y reactivos.

En el capítulo VI se presentan los resultados obtenidos para cada método evaluando las características analíticas de los mismos y realizando un estudio comparativo. Posteriormente se realiza la aplicación a muestras con la posterior evaluación de los resultados obtenidos, así como una interpretación medioambiental de los mismos.

Las conclusiones de este Trabajo se exponen en el capítulo VII.

Finalmente, en el capítulo VIII se señalan las referencias bibliográficas citadas en la presente memoria.

SUMMARY

This End of Degree Project is organized into eight chapters. First chapter covers the objectives of the study, briefly the comparison of two digestion methods (conduction and microwave energy heating) for the extraction of As, Cd, Pb and Ni in atmospheric particulate matter and analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

A brief introduction of atmospheric pollution focused on the atmospheric particulate is made in the second chapter. This introduction covers the characteristics, origins, effects and regulatory framework. The objective has been highlighting the importance of the effects on the human health and the inherent complexity of the composition.

Systems for sampling atmospheric particulate matter and characteristics of employed filters are described in the third chapter.

The fourth chapter covers the treatment of atmospheric particulate samples with special emphasis on the nature of acids and auxiliary sources of energy employed to improve the extraction. Finally, analytical techniques for the analysis of metals in these samples and available reference materials are described.

Fifth chapter describes experimental procedures, from sampling to analytical determination. Digestion methods, instruments, materials and chemicals are listed.

Results obtained for each method are shown in the chapter VI. The characteristics of each method are evaluated and a comparative studied was performed. Methodology was applied to samples and results were evaluated and interpreted form an environmental point of view.

Conclusions are shown in chapter VII.

Finally, chapter VIII includes the bibliographic references cited on this work.

RESUMO

A presente memoria do Traballo Fin de Grao está estruturada en oito capítulos. O primeiro son os obxectivos do estudo: a comparación de dous métodos de dixestión (quentamento por condución e por enerxía de microondas) para a extracción de As, Cd, Pb e Ni en mostras de particulado atmosférico con posterior medida por plasma acoplado indutivamente a espectrometría de masas (ICP-MS).

No segundo realízase unha breve introdución sobre a contaminación atmosférica centrándose no particulado atmosférico: características, orixes, efectos e marco normativo, co obxectivo de destacar a importancia dos efectos sobre a saúde humana e a súa inherente complexidade en canto a composición.

No terceiro capítulo descríbense os sistemas de mostraxe de particulado atmosférico así como as características dos filtros empregados na toma de mostra.

No cuarto, desenvólvese o tratamento de mostras sólidas de particulado atmosférico para a determinación de metais, facendo fincapé nas fontes auxiliares de enerxía para a mellora das dixestión como é o caso da enerxía de microondas. Tamén se describen as técnicas analíticas de determinación de metais neste tipo de mostras e os materiais de referencia dispoñibles.

No capítulo V detállase a parte experimental, desde a toma de mostra ata o tratamento da mesma especificando os dous métodos de dixestión empregados, así como a instrumentación, materiais e reactivos.

No capítulo VI preséntanse os resultados obtidos para cada mostra e cada método e a comparación destes.

As conclusión deste Traballo expóñense no capítulo VII.

Finalmente, no capítulo VIII sinálanse as referencias bibliográficas citada na presente memoria.

ÍNDICE

	Pág.
I. OBJETIVOS	1
II. INTRODUCCIÓN	5
II.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	7
II.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	8
II.2.1. Fuentes naturales y antropogénicas	10
II.2.2. Composición química del particulado atmosférico	11
II.2.3. Distribución en función del tamaño	13
II.2.4. Efectos del material particulado atmosférico	14
II.2.4.1. Efectos sobre el clima	14
II.2.4.2. Efectos sobre la salud humana	16
II.2.4.3. Otros efectos	17
II.2.5. Marco normativo relativo a material particulado en el aire	18
II.2.5.1. Normativa referente a metales en el aire	22
III. SISTEMAS DE MUESTREO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO	25
IV. DETERMINACIÓN DE METALES EN PARTICULADO ATMOSFÉRICO	33
IV.1. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA.	35
IV.2. ENERGÍA DE MICROONDAS COMO FUENTE DE CALENTAMIENTO	37
IV.2.1. Radiación de microondas	37
IV.2.2. Componentes de un horno de microondas	39
IV.2.3. Tipos de materiales según su interacción con la radiación de microondas	40
IV.2.4. Parámetros estudiados en los tratamientos con radiación de microondas	40
IV.2.5. Ácidos más utilizados.....	40
IV.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETERMINACIÓN	42
IV.4. MATERIALES DE REFERENCIA	44

V. PARTE EXPERIMENTAL	45
V.1. TOMA DE MUESTRA Y CONSERVACIÓN	47
V.1.1. Limpieza del sistema de muestreo	50
V.2. REACTIVOS Y MATERIALES	50
V.3. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS	51
V.4. NORMAS DE SEGURIDAD EN EL LUGAR DE TRABAJO	52
V.5. DIGESTIÓN DE LA MUESTRA	52
V.5.1. Con calentamiento auxiliar por microondas	53
V.5.2. Con calentamiento auxiliar por estufa	54
V.5.3. Comparativa de ambos métodos: ventajas e inconvenientes	55
V.6 TÉCNICA ANALÍTICA DE DETERMINACIÓN. CONDICIONES DE MEDIDA	56
VI. RESULTADOS	59
VI.1. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DEL MÉTODO DE ICP-MS	61
VI.1.1. Límites de detección y cuantificación instrumentales	61
VI.1.2. Rango lineal.....	62
VI.1.3. Precisión de la medida instrumental	65
VI.2. MÉTODOS DE DIGESTIÓN	65
VI.2.1. Exactitud	65
VI.2.2. Precisión	71
VI.2.3. Límites de detección y cuantificación instrumentales.....	72
VI.3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS	73
VI.4. APLICACIÓN A MUESTRAS DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO	77
VII. CONCLUSIONES	85
VIII. BIBLIOGRAFÍA	89

I. OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivos la iniciación y el aprendizaje a nivel experimental del desarrollo de micro-proyectos en Química Analítica así como la redacción de la memoria correspondiente. Con dicho trabajo se pretende adquirir, a modo general, las siguientes competencias: ser capaces de reunir e interpretar datos, información y resultados relevantes así como obtener conclusiones y emitir informes razonados. Dentro de dichas competencias se encuentran las específicas: A7, A15, A16, A17, A19, A20, A21, A26, las transversales: B1, B2, B3, B4, B5, B7 y las nucleares C4 y C6, recogidas en la memoria del Título de Grado.

Debido a la gran importancia que la contaminación ambiental ha adquirido en los últimos años, el trabajo que se presenta está relacionado con el contenido de metales pesados en muestras ambientales de material particulado atmosférico.

El principal objetivo que se plantea es la determinación de metales (Pb, Cd, As y Ni), en muestras de particulado atmosférico, concretamente en las fracciones de diámetros inferiores a 10 μm (PM_{10}) y a 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Para ello se aplican dos métodos de digestión diferentes, evaluando las características analíticas de los mismos. Se realiza un estudio comparativo indicando las ventajas e inconvenientes de cada uno. A continuación se realiza la aplicación a muestras con la posterior evaluación de los resultados obtenidos, así como una interpretación medioambiental de los mismos.

La diferencia fundamental entre los dos métodos a comparar radica en la forma de llevar a cabo la digestión ácida; más concretamente, en la mezcla de ácidos y en la fuente auxiliar de energía que se va a utilizar en la digestión. El primero es una modificación del método de referencia aconsejado por la norma UNE-EN 14902, y el segundo es uno de los procedimientos ampliamente utilizados por los grupos de trabajo en particulado atmosférico (*Atmospheric Environment* 37, 4171-4175, 2003). La determinación de los metales extraídos por ambos métodos se realiza por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectrometría de masas (ICP-MS).

II. INTRODUCCIÓN

II. INTRODUCCIÓN

II.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Se entiende por *atmósfera* la envoltura gaseosa, de unos 200 Km de espesor, que rodea la Tierra y constituye el principal mecanismo de defensa de todas las formas de vida existentes en la misma.

En la terminología ambiental se hace referencia indistintamente a la atmósfera y al aire, aunque estrictamente éste sólo constituye una porción limitada de la misma.

En la atmósfera terrestre se distinguen cuatro capas en función de la temperatura y su variación al aumentar la altitud: la troposfera, la más cercana y en la que tendrán lugar los principales fenómenos de contaminación atmosférica; la estratosfera; la mesosfera y la termosfera.

Por contaminación atmosférica se entiende la presencia en aire de sustancias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza (Directiva 2008/50/CE). En la normativa se define contaminante como cualquier sustancia introducida directa o indirectamente por el hombre en el aire ambiente que pueda tener efectos nocivos sobre la salud humana o el medio ambiente en su conjunto.

Los contaminantes pueden clasificarse en: biológicos; sustancias químicas y formas de energía (ruidos, radiaciones ionizantes,...). Dentro de las sustancias químicas, los contaminantes pueden ser primarios, vertidos directos a la atmósfera desde los focos, o bien, secundarios, formados en la atmósfera como consecuencia de reacciones químicas a partir de contaminantes primarios (Umbría y cols., 1999).

En lo referente a la alteración de la composición a nivel químico de la atmósfera, se distinguen tres escalas: microescala o local, regional y global (Figura 1).

Los efectos a microescala o escala regional (~ 30 km) se deben a las emisiones de contaminantes atmosféricos que ejercen efectos a nivel del entorno en el que se encuentran los focos emisores; así se diferencian tres tipos de ambientes en función de las características del entorno y de la naturaleza de las fuentes presentes: urbano, industrial y rural. El fenómeno más llamativo a esta escala regional es el neblumo o *smog* fotoquímico.

Los efectos a escala regional (> 100 km) son debidos al transporte atmosférico de los contaminantes, las emisiones de los mismos desde focos puntuales pueden generar problemas extensibles a una amplia área. Hoy en día, los principales efectos a esta escala son la acidificación (lluvia ácida).

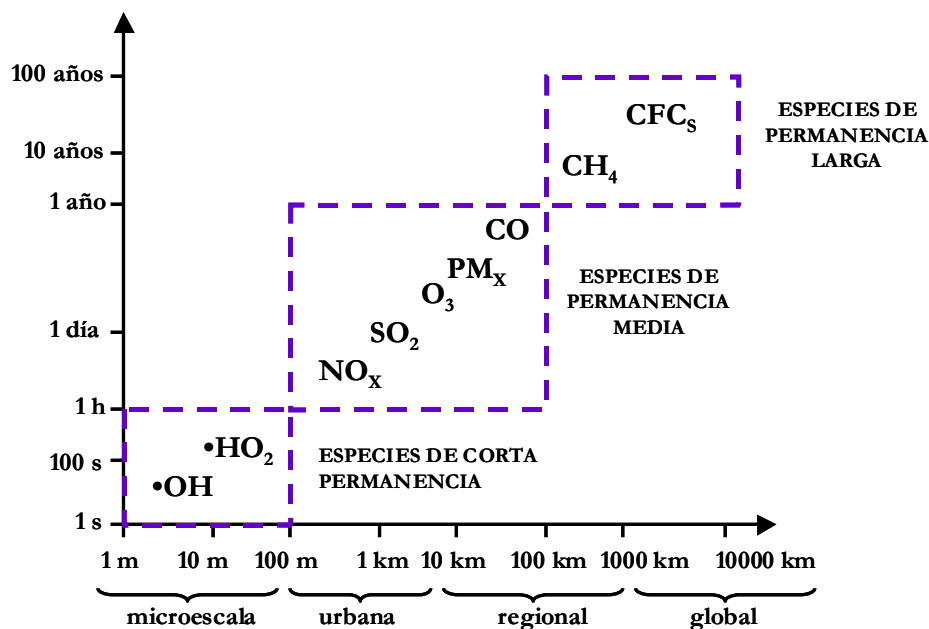


Figura 1. Escalas espaciales y temporales de la contaminación atmosférica (Parra M., 2008)

Por último, los efectos a escala global (> 10000 km) se muestran en las alteraciones en los ciclos biogeoquímicos y en la composición de la atmósfera terrestre debido a la emisión de contaminantes. Ejemplo de dichos efectos son el agujero en la capa de ozono y la intensificación del efecto invernadero.

II.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El material particulado atmosférico presente en la troposfera es de interés por su contribución tanto a la dispersión de la luz como a la absorción de la radiación, con importantes efectos sobre la visibilidad y el clima (Pio y cols., 2001).

Se entiende por partícula una única unidad de materia con densidad similar a la densidad intrínseca del material. También puede definirse como cualquier sustancia, a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera comprendido entre los $0,002 \mu\text{m}$ y los $100 \mu\text{m}$ de diámetro (Salvador M., P.). Estas partículas pueden ser químicamente homogéneas o contener varias especies químicas además de material sólido y/o líquido. La forma en que pueden presentarse es simple (gotas líquidas esféricas) o bien complejas (humo, fibras, etc.).

El término particulado se usa como adjetivo que indica que el material en cuestión tiene propiedades como las de las partículas; está compuesto por mezcla heterogénea de partículas que varía en tamaño, en composición química, mecanismos de formación y fuentes (El-Fadel y Massoud, 2000).

Los niveles de particulado atmosférico (PM) se definen como concentración en masa o número de partículas por unidad de volumen de aire, expresándose en $\mu\text{g m}^{-3}$ y N cm^{-3} respectivamente (Aldabe J., 2011). El término aerosol se refiere a la suspensión del particulado (sólido o líquido) en un medio gaseoso (Baron y Willeke, 1993).

Las partículas en la atmósfera pueden sufrir procesos de difusión (partículas coloidales pequeñas) o procesos de coagulación (para partículas más grandes). Los principales mecanismos de formación y crecimiento de partículas en la atmósfera son la nucleación, la condensación y la coagulación:

- La nucleación es el proceso por el cual se forman nuevas partículas a partir de la condensación de gases. Puede ser homomolecular o heteromolecular.
- La condensación es un proceso por el cual las especies gaseosas son capturadas en la superficie de las partículas existentes, originándose nuevas partículas o partículas de mayor tamaño.
- La coagulación es el proceso por el cual las partículas de menor tamaño chocan, se adhieren a otras partículas y forman partículas más grandes.

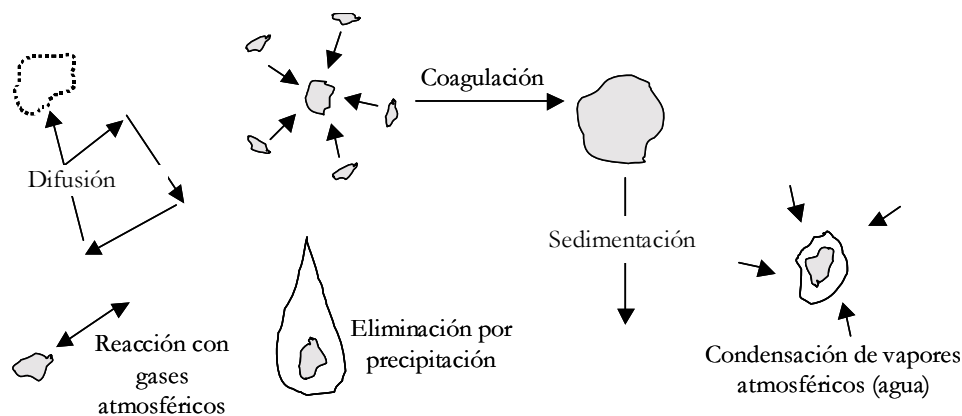


Figura 2. Procesos que sufren las partículas en la atmósfera (Manahan, 1993)

La eliminación de partículas de la atmósfera se presenta a través de sedimentación en los suelos, precipitación o por reacción con gases atmosféricos (Manahan, 1993). El proceso de eliminación a través de la precipitación (también denominado proceso de deposición húmeda) tiene lugar a través de dos mecanismos: el “rainout”, que se produce en el interior de las nubes, donde las partículas atmosféricas actúan como núcleos de condensación de las mismas y son eliminadas al formarse las gotas de agua;

y el “*washout*”, que ocurre por debajo de las nubes, cuando los meteoros (lluvia y nieve) caen y capturan las partículas por impactación (Pindado, O., 2009).

El material particulado atmosférico puede ser clasificado en función de su origen (natural y antrópico), atendiendo a su mecanismo de formación (primario y secundario), en base a su composición química (aerosoles carbonosos, aerosoles inorgánicos secundarios, materia mineral, aerosol marino) o según su tamaño (nanopartículas, partículas ultrafinas, partículas finas, partículas gruesas) (Pey, J., 2007).

Las partículas primarias son aquellas cuyo origen mayoritario se encuentra en fuentes naturales (zonas áridas, océanos y mares) a escala global, si bien a escala local las fuentes de emisión antrópicas pueden contribuir de forma dominante (tráfico rodado, procesos industriales). Las partículas secundarias son aquellas que se originan en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (SO_x , NO_x , NH_3 ,...) ya procedan de fuentes naturales o antrópicas.

Del conjunto de las emisiones globales estimadas, $3,4 \cdot 10^9$ t/año según el IPPC 2007, se considera que las emisiones primarias naturales representan un 84% ($2,9 \cdot 10^9$ t/año) de las mismas. Por su parte las emisiones antropogénicas representan en torno al 10% de las totales ($0,37 \cdot 10^9$ t/año), de las cuales el 85% son atribuidas a partículas secundarias ($0,26 \cdot 10^9$ t/año) lo que da una idea de su importancia. Aunque pueda parecer que las emisiones antropogénicas no tienen peso relevante frente a las naturales, hay que considerar que sus fuentes de emisión están muy localizadas en zonas urbanas e industriales, mientras que las de partículas naturales están mucho más dispersas a lo largo y ancho del planeta. Por ello su influencia sobre el ser humano es si cabe mayor, teniendo en cuenta que más del 60% de la población mundial vive en ciudades y aglomeraciones (Salvador M., P.).

II.2.1. Fuentes naturales y antropogénicas

El particulado atmosférico tiene su origen en una gran variedad de fuentes a través de múltiples mecanismos de generación, abarcando un amplio rango de composiciones químicas. Además, una sola partícula puede contener contribuciones de distintas fuentes y determinados componentes pueden estar presentes en partículas con distinto origen. Así, la determinación de las fuentes y los mecanismos de formación resulta una tarea bastante compleja, especialmente en partículas de origen secundario, ya que en su formación influyen numerosos factores (Pey J., 2007; Viana M. M., 2003).

FUENTES NATURALES

- Fracción mineral: también denominada cortical por su relación con los componentes de la corteza terrestre (Salvador M., P.), la constituyen emisiones naturales fugitivas de los suelos y su composición química dependerá de las características de los

mismos. Como ejemplos: calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), arcillas (caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; illita, $[\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})]$), óxidos de Fe (Fe_2O_3).

- Superficies de mares y océanos: generan aerosol marino, cuyos principales componentes son cloruros de Na, Mg y K y, en menor medida, por los sulfatos asociados a estos mismos cationes.
- En Europa también hay que incluir en este grupo las intrusiones de masas de aire procedentes de áreas desérticas como el Sahara o el Sahel.

FUENTES ANTROPOGÉNICAS

- Zonas urbanas: el tráfico como fuente más importante de partículas primarias debido a las emisiones de los vehículos, desgaste del pavimento, neumáticos y frenos.
- Zonas industriales: la combustión de combustibles fósiles (fundamentalmente de carbón), emisión de partículas primarias en la resuspensión de las mismas al manejar materiales pulverulentos, etc.
- Actividades agrícolas: el movimiento de tierras, emisiones de residuos biológicos o la incineración de biomasa, a través de pastos o rastrojos.

II.2.2 Composición química del particulado atmosférico

MATERIA MINERAL

A escala global, las emisiones de material mineral representa la fracción mayoritaria en cuanto a masa, alcanzando el 44% de las emisiones globales a nivel terrestre (IPPC, 2007).

Los principales constituyentes de estas partículas son cuarzo; carbonatos como calcita y dolomita (Ca,MgCO_3); minerales de la arcilla como caolinita o illita; feldespatos como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y sulfatos como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Estas partículas son, en general, de tipo primario y de origen natural aunque a escala local las fuentes antrópicas pueden ser las que más contribuyen a los niveles de materia mineral, como en zonas industriales que alberguen cementeras o actividades como la construcción, la minería, el desgaste de rodadura y la resuspensión por tránsito del tráfico (Querol et al., 2004).

AEROSOL MARINO

Constituye el segundo tipo de partículas con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global, suponiendo un 38% de las emisiones totales a nivel terrestre (IPPC, 2007).

Se crea cuando el viento que incide sobre la superficie del océano genera pequeñas burbujas que son proyectadas a altas velocidades y se incorporan a las masas de aire en

movimiento. Su composición refleja en gran medida la composición del medio originario, el agua del mar (citada en el apartado II.2.1). Los mares y los océanos también constituyen una fuente de aerosoles de naturaleza biogénica, como residuos orgánicos resultantes de la descomposición de algas y plancton. Son fundamentalmente partículas primarias y biogénicas, aunque existen partículas secundarias de sulfato derivadas de la oxidación de compuestos naturales.

COMPUESTOS CARBONOSOS

Los compuestos carbonosos representan en total entre un 2-5% de la masa de las emisiones globales de aerosoles (IPPC, 2007).

Son aquellas partículas cuyo componente principal es el carbono (no se incluyen los carbonatos citados en la materia mineral). Su origen puede ser natural o antrópico. Pueden presentarse como carbono elemental (*Elemental Carbon*, EC) o como materia orgánica (*Organic Matter*, OM). Existe también el término “*soot*” (hollín), que engloba a las partículas finas de EC y de OM. El carbono elemental se emite como resultado de combustiones incompletas (automóviles, quema de biomasa, fuel-oil) y abunda en zonas urbanas e industrializadas. La materia orgánica puede ser emitida por fuentes naturales (restos vegetales, hongos, esporas,...) o antrópicas.

PARTÍCULAS DERIVADAS DEL AZUFRE

Aerosoles en cuya composición el azufre es una fracción importante. El origen de estas partículas puede ser natural, como partículas primarias (yesos, S elemental) o bien, aerosoles secundarios formados a partir de SO₂ (origen volcánico) o el dimetilsulfuro (origen biogénico; estos gases sulfurados son emitidos por compuestos orgánicos y microorganismos en las superficies de mares y océanos); o puede ser antrópico generado a partir de la transformación del SO₂ derivado de combustión de carbón y fuel-oil.

PARTÍCULAS DERIVADAS DEL NITRÓGENO

Son en su mayoría de origen secundario, formadas a partir de gases precursores emitidos por fuentes naturales (N₂O de suelos, NO₂ y NO de combustión de biomasa, NH₃ de emisiones de microorganismos, etc.) o por fuentes antrópicas (derivadas de combustión de combustibles fósiles, biomasa; agricultura y ganadería). Las reacciones de oxidación de NO_x y de NH₃ resultan en la formación de HNO₃ y NH₄⁺ y de la combinación de éstos surge el NH₄NO₃.

ELEMENTOS TRAZA

El término “metales pesados” hace referencia a una propiedad física de los metales, denominándose así a aquellos elementos con una densidad superior a 6g cm⁻³. No

obstante, en la bibliografía existe una falta de acuerdo entre los distintos autores a la hora de qué metales incluir bajo esa terminología y cuáles no; aunque es comúnmente aceptado aplicar dicho término a elementos como Ni, Cu, Zn, Cd, Hg y Pb y, en menor medida, a Cr, Mn y Fe. Sin embargo, el término “elementos traza” se refiere a elementos como P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Hg y Pb (Pey et al., 2009).

En general, dichos elementos se encuentran en las fracciones fina ($< 1 \mu\text{m}$) y ultrafina ($< 0.1\mu\text{m}$) del material particulado. Pueden ser emitidos tanto por procesos naturales (erupciones volcánicas, incendios forestales o tormentas de polvo) como por, mayoritariamente, fuentes antropogénicas. Elementos como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn y Sb son emitidos durante procesos de combustión de combustibles fósiles (Lin et al., 2005), mientras que los metales Cr, Mn, Cu, Zn y As se relacionan con las procedentes de las industrias metalúrgicas (Querol et al., 2002). Los metales derivados de emisiones del tráfico rodado son Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb y Ba (Birmili et al., 2006).

II.2.3. Distribución en función del tamaño

Existen numerosas definiciones del tamaño y forma de las partículas según la técnica de medida. En ciencia y tecnología de aerosoles se usa el término de diámetro equivalente o aerodinámico, que es el diámetro de una esfera que tiene el mismo valor de una propiedad física que la partícula de forma irregular que se ha medido; por ejemplo, el diámetro de una esfera de densidad unitaria que tiene la misma velocidad gravitacional de deposición que la partícula que está siendo medida (Baron y Willeke, 1993).

Las partículas asociadas a cada fuente de emisión tienden a tener composición química y tamaño determinado.

El sistema de medida del material particulado (*Particulate Matter*, PM) en suspensión homologado en la Directiva 1999/30/CE es la captación de las partículas y su acumulación en un filtro durante un período determinado. Atendiendo al tamaño de corte de las partículas seleccionado por los cabezales de los sistemas de captación, se han definido diversos parámetros:

- PM₁₀: partículas que pasan a través de un cabezal del sistema de captación de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50%.
- PM_{2,5}: partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2,5 μm con una eficiencia de corte del 50%.

- PM_{10} : partículas que pasan a través de un cabezal del sistema de captación de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de $1 \mu m$ con una eficiencia de corte del 50%.

Convencionalmente se ha distinguido entre “partículas finas”, que se generan básicamente a partir de gases, por nucleación y condensación y son, mayoritariamente, secundarias (sulfatos $< 1 \mu m$; nitratos $0,5-5 \mu m$) y “partículas gruesas”, $> 2,5 \mu m$ que son básicamente primarias y se generan por procesos mecánicos y de evaporación (aportes minerales, aerosol marino, partículas biológicas y primarias derivadas de la industria o del tráfico).

Debido al amplio rango granulométrico que presentan las partículas atmosféricas, ninguno de los cortes citados permite restringir el muestreo o medida a una fuente de partículas determinada.

En el $PM_{2,5}$ la influencia de las partículas primarias está notablemente reducida. Fuentes naturales como las partículas minerales, el aerosol marino o los residuos biológicos afectan en mucho menor grado al $PM_{2,5}$ que al PM_{10} . Sin embargo, otras fuentes antropogénicas primarias como las derivadas del tráfico o de la transformación de materias primas naturales (cerámicas, cementos,...) quedan fuera de la medida. Debido a que el $PM_{2,5}$ recoge todo el rango de partículas finas y tan sólo el inicio del rango de partículas gruesas, se podría decir que está básicamente constituido por partículas secundarias mientras que el PM_{10} está esencialmente constituido por partículas secundarias.

II.2.4. Efectos del material particulado atmosférico

Las partículas son capaces de ejercer una marcada influencia sobre nuestro entorno y modo de vida desde una escala global, por su influencia en el cambio climático, hasta una más local asociada a la degradación de la visibilidad que pueden producir. Por otro lado, las partículas pueden ejercer efectos perniciosos sobre los ecosistemas, las estructuras existentes como edificios o monumentos y, lo que es más importante, sobre la salud humana, como se verá a continuación (Salvador M., P.).

II.2.4.1. Efectos sobre el clima

El efecto del particulado atmosférico sobre el clima depende de varios factores como son: la distribución de tamaños, la composición y la interacción con las partículas naturales, lo que dificulta en gran medida el estudio de dicho efecto sobre el clima.

Las partículas tienen un papel importante en la regulación del clima, ya que influyen en la formación de las nubes y su vida media, así como en el balance radiativo global.

Para que las moléculas de vapor condensen y den lugar a la formación de las nubes, es necesaria la presencia de aerosoles en donde condense el vapor de agua. Existen partículas hidrófobas que no activan la formación de nubes mientras que las partículas hidrófilas sí, actuando como núcleos de condensación. Los sulfatos, los aerosoles marinos y ciertos compuestos orgánicos constituyen estos núcleos de condensación (IPCC, 2007).

Las nubes como tal también pueden ser una fuente de material particulado, ya que constituyen un medio óptimo para que tengan lugar las reacciones de transformación gas-partícula. Una vez formadas las partículas, si la nube se evapora, éstas permanecerán en suspensión, y si se produce la precipitación dichas partículas serán lavadas de la atmósfera (Aldabe J., 2011).

El forzamiento radiativo (FR) es la medida de la influencia que un factor tiene en la alteración del balance de energía entrante y saliente del sistema tierra-atmósfera medido en la parte superior de la troposfera. Un FR positivo tiende a calentar la tierra mientras que uno negativo tiende a enfriarla. El particulado atmosférico provoca un forzamiento radiativo debido a tres efectos (Blanco G. A., 2007):

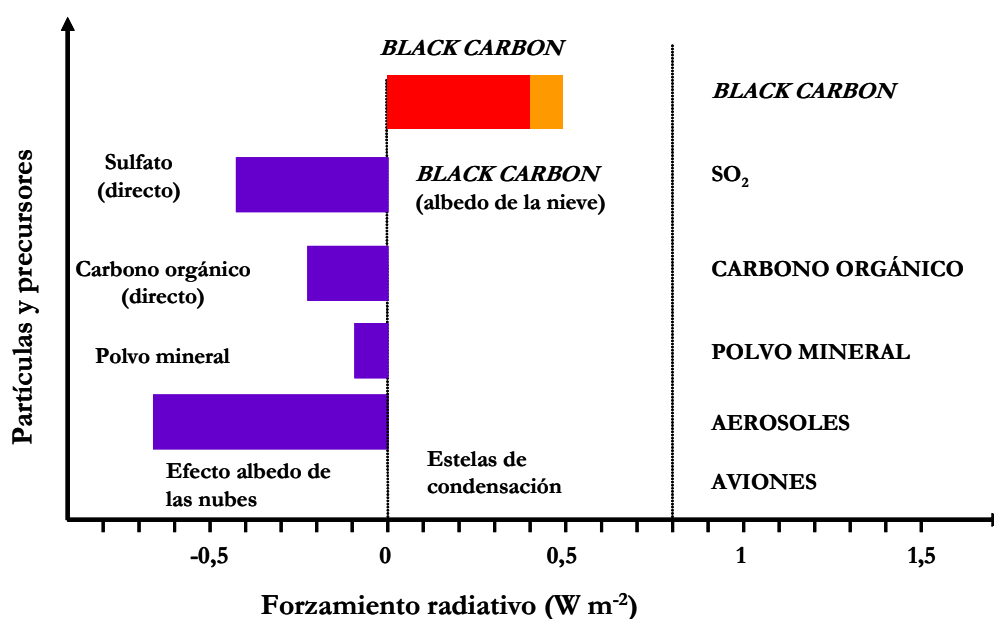


Figura 3. Forzamiento radiativo de las partículas atmosféricas y precursores de éstas (IPCC 2007).

EFECTO DIRECTO

Relacionado con la absorción y dispersión de la radiación afectando al FR. Existen dos tipos de partículas, las que dispersan la radiación solar de onda corta provocando un FR negativo (sulfatos, polvo mineral, carbono orgánico) y las partículas que absorben longitudes de onda más largas provocando un FR positivo y contribuyendo al calentamiento como es el caso del carbono elemental.

EFEECTO INDIRECTO

Debido a la capacidad del PM de actuar como núcleos de condensación en la formación de las nubes (el vapor de agua condensa sobre dichos núcleos que se incorporan solubilizándose o no, a la gota), un incremento de las partículas susceptibles de comportarse como núcleos de condensación deriva en un aumento de la concentración, en número, de las gotas de las nubes y un aumento de la reflexión de la radiación solar de longitud de onda corta. Un aumento del número de gotas en la nube está asociado también con el aumento de la vida media de la misma con lo que se inhiben las precipitaciones afectando sobre el ciclo hidrológico.

EFEECTO SEMIDIRECTO

Debido a la capacidad del carbono elemental de absorber radiación solar produciendo un calentamiento que afecta directamente a la humedad relativa y consecuentemente, a la formación y vida media de las nubes.

II.2.4.2. Efectos sobre la salud humana

El particulado atmosférico ha sido considerado como el contaminante atmosférico más importante en cuanto a efectos sobre la salud humana, teniendo en cuenta que muchos estudios epidemiológicos muestran asociaciones importantes entre la concentración del material particulado en el aire e impactos adversos en la salud. Las propiedades físicas de las partículas afectan al transporte y deposición de las mismas en el aparato respiratorio humano y las químicas determinan el impacto en la salud (El-Fadel y Massoud, 2000).

Los efectos del material particulado sobre la salud humana varían dependiendo de su composición y distribución por tamaño, así como del tiempo de exposición. Se ha comprobado que la exposición a material particulado inhalable puede provocar un aumento de la mortandad debido a: problemas respiratorios y cardíacos, descenso en los niveles de la función pulmonar en niños y adultos. Los grupos de población más sensible a dichos efectos son: personas de avanzada edad, fumadores, niños y aquellas personas con problemas respiratorios o cardiovasculares como el asma (El-Fadel y Massoud, 2000). Según un informe de la UNECE (2004), en Europa se producen más de 250.000 muertes prematuras al año a causa de la contaminación por material particulado y ozono troposférico, mientras que conforme a la Organización Mundial de la Salud, un incremento de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ en los niveles de PM_{10} se relaciona con un aumento en la mortalidad del 1,05% (Aldabe J, 2011). Las cifras de la estimación para España superan las 16.000 defunciones anuales (Parra M. A., 2008).

Las partículas ultrafinas ($< 1\mu\text{m}$) y sus constituyentes son las que más afectan a la salud debido a su elevada persistencia en la atmósfera y su capacidad de penetración

hasta la zona más profunda del aparato respiratorio del ser humano (zona traqueobronquial) por inhalación. Además, las partículas menos solubles se depositan en la capa mucosa que cubre las vías respiratorias y se mueven por cilios hacia la faringe para ser eliminadas a través del sistema digestivo. En la otra cara están las partículas más solubles que debido a esta condición, se disuelven rápidamente y sus componentes son absorbidos por la sangre causando un efecto más dañino (Blanco G. A., 2007).

En el caso de los metales, su toxicidad depende de la forma química en la que se introducen en el organismo. Por lo general los compuestos orgánicos de los metales son más tóxicos que los compuestos inorgánicos. Sin embargo, una excepción a lo anterior se encuentra en el caso del arsénico, siendo las formas inorgánicas de As (III) y As (V) las más tóxicas.

También el estado de oxidación determina el carácter tóxico de un metal, como es el caso del Cr; mientras que el Cr (III) es un elemento esencial, el Cr (V) es cancerígeno a niveles muy bajos.

El efecto en el organismo se observa a distintos niveles en los órganos, además de presentar carácter mutagénico y carcinogénico. A lo anterior hay que añadirle que los metales no son biodegradables con lo que una vez que penetran en el organismo tienden a bioacumularse hasta su excreción (COETICOR, 2005).

II.2.4.3. Otros efectos

El efecto quizás más evidente para la población del PM atmosférico es la disminución de la visibilidad causada por la absorción y dispersión de la radiación de la luz, y está relacionada con la concentración en masa del PM, la distribución de tamaños, la composición y la humedad relativa. Este proceso ocurre especialmente durante la entrada de masas de aire procedentes del Norte de África cargadas de partículas de origen mineral, así como en zonas urbanas e industriales con marcada actividad antropogénica.

El PM (en esencia nitratos, sulfatos y gases asociados de azufre y nitrógeno) también causa degradación y alteraciones de materiales de construcción (metales, pinturas y piedras calcáreas fundamentalmente) en entornos urbanos a causa de la deposición y reacciones de sus componentes (Sabbioni y cols., 2003). En consecuencia, y derivado de la deposición de PM, se produce el debilitamiento de los materiales y un aumento en los costes de su mantenimiento, o bien pueden producirse daños químicos si las partículas son corrosivas o si transportan componentes que lo sean (Salvador M., P, 2005).

Señalar también que la deposición de PM en la vegetación y suelos, según su composición, puede provocar efectos directos o indirectos en el ecosistema; por ejemplo, los metales pesados pueden inhibir, una vez alcancen el suelo, los procesos que permiten la absorción de nutrientes; puede ocurrir la acidificación de los suelos alterando los ciclos de nutrientes (saturación de nitrógeno,...) por deposición de sulfatos, nitratos, etc. (*The world Bank Group*, 1998).

II.2.5. MARCO NORMATIVO RELATIVO A MATERIA PARTICULADA EN EL AIRE

De acuerdo con lo descrito en el apartado anterior, se han desarrollado normativas a nivel nacional e internacional con el fin directo de establecer límites de concentraciones de PM y con objetivo de evitar o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente.

Los estándares referentes a particulado atmosférico de muchos países han estado, durante años, basados en la medida de la concentración másica total en suspensión (TSP, *Total Suspended Particulate*). No obstante, una importante fracción de masa de TSP está compuesta de partículas no inhalables y, por tanto, con menor influencia en las enfermedades respiratorias y cardiovasculares, con lo que se encontró que la relación entre los efectos sobre la salud y los niveles de TSP era mucho menor que la existente con los niveles de particulado atmosférico más fino como PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁. Por lo anterior, se sustituyó la medida del control de TSP por la de PM₁₀ y, en la actualidad tanto en la Unión Europea como en EEUU se incluyen dentro de los estándares de calidad de aire la medida de PM_{2,5} basándose en los efectos sobre la salud humana.

Se puede concluir que no existe un rango único de granulometría (PM_{2,5} ó PM₁₀) para el correcto control del impacto de las emisiones de material particulado antropogénico en la calidad del aire. Desde el punto de vista técnico, la opción más adecuada sería la selección de PM_{2,5} para zonas influenciadas por emisiones de partículas secundarias y de PM₁₀ para aquellas áreas con emisiones de material particulado antropogénico primario (Querol, 2000).

En EEUU el estándar nacional de calidad del aire ambiente NAAQS (*National Ambient Air Quality Standard*) para TSP se estableció en 1971. Más tarde, en 1987, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, *Environment Protection Agency*) cambió este indicador de contaminación de particulado atmosférico por el de PM₁₀ (Lippman, 1991). Estos primeros estándares fijaban un valor medio máximo anual de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ y un máximo de media de 24 horas de 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Watson y Chow, 1994) que no se podía superar más de tres veces en tres años. Más tarde se fijaban los mismos valores para la protección de la salud humana (Chow y cols., 1993; Chow, 1995). En las últimas revisiones de este estándar también se incluye el PM_{2,5} con un valor medio máximo

anual de $15 \mu\text{g m}^{-3}$ y un máximo de media de 24 horas de $65 \mu\text{g m}^{-3}$ (Michaels y Kleinman, 2000).

En Europa la Directiva marco de calidad del aire 96/62/CE estableció el marco legal bajo el cual la Unión Europea (UE) fijaría valores límite para las concentraciones de determinados contaminantes atmosféricos en aire ambiente (WG-PM, 2001). En esta Directiva se estableció la necesidad de vigilar el PM_{10} en aglomeraciones (áreas caracterizadas por una concentración de población de más de 250.000 habitantes). Estos valores se establecerían en futuras Directivas hijas, de obligado cumplimiento para todos los estados miembros. La Directiva 1999/30/CE es la primera Directiva Hija y se centra en cuatro contaminantes, siendo uno de ellos el PM_{10} (WG-PM, 2001). Esta nueva Directiva estableció los valores límite de este contaminante a cumplir en el 2010 ($20 \mu\text{g m}^{-3}$ como promedio anual y no exceder el valor diario de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ más de 7 días al año) seguido de una etapa intermedia (2005-2010) con valores límite más permisivos ($40 \mu\text{g m}^{-3}$ como promedio anual y no exceder el valor diario de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ más de 35 días al año) (Rodríguez y cols., 2001).

En esta Directiva se establece la necesidad de vigilar el $\text{PM}_{2,5}$ debido a los efectos adversos encontrados para la salud humana. La incorporación al ordenamiento jurídico estatal de esta normativa tiene lugar a través del Real Decreto 1073/2002. Dicha directiva también advierte que, cuando las superaciones del valor límite de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ de PM_{10} sean por algún fenómeno natural, deben justificarse debidamente para que se descuenten del cómputo anual de superaciones del valor límite diario. Entre estos fenómenos naturales se incluyen las intrusiones de masas de aire de origen desértico, erupciones volcánicas, actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas.

Recientemente, se ha aprobado la Directiva 2008/50/CE y el Real Decreto 102/2011, en la que se reconoce los importantes efectos del $\text{PM}_{2,5}$ sobre la salud humana indicando además que “no existe un umbral por debajo del cual estas partículas sean inofensivas”, con lo que debe tenderse a una reducción general, incluso en el caso de que este enfoque se combine con un valor límite.

Según el indicador de la exposición media (IEM) expresado en $\mu\text{g m}^{-3}$ se espera reducir los valores de exposición encontrados entre el 0-20%, con una obligación de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ que debe alcanzarse antes de 2015. Los valores límite (VL) para $\text{PM}_{2,5}$ se establecen en dos fases recogidos en la Tabla 1 siendo el objetivo a alcanzar para el 2020 de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ como promedio anual. Los VL para PM_{10} se mantienen a los establecidos en la anterior directiva en vigor desde el 2005 (valor límite diario de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ con un máximo de 35 superaciones anuales y un promedio anual de $40 \mu\text{g m}^{-3}$).

Tabla 1. Valores límite ($\mu\text{g m}^{-3}$) de particulado atmosférico en las legislaciones europea y estadounidense en vigor.

Período	Unión Europea (2008/50/CE)		US-EPA	
	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
24 horas	50 no excedido más de 35 veces año (a)	-	150 no excedido más de una vez al año	35 no excedido más de 4 veces por año
	50 no excedido más de 7 veces año (b)			
Anual	40 (a)	25 (c)	-	15 media aritmética de tres años
	20 (b)	20 (d)		

(a) A alcanzar el 1 de Enero de 2005, (b) a alcanzar el 1 de Enero de 2010, (c) a alcanzar el 1 de Enero de 2015, (d) a alcanzar el 1 de Enero de 2020.

En el año 2011 se ha promulgado un nuevo Real Decreto que incorpora la Directiva 2008/50 y el Real Decreto 812/2007. Esta normativa ha sido elaborada atendiendo a las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) con el objetivo principal de conocer los niveles de compuestos especialmente en el aire. El Real Decreto es el 102/2011 en el que se establecen los valores límite y objetivos indicados en las Tabla 2 y Tabla 3. Dada la importancia de la medida de los niveles de partículas PM_{2,5}, tal y como se ha comentado anteriormente, se establecen unos valores para estas partículas más finas.

Tabla 2. Valores límite (PM₁₀) en condiciones ambientales para la protección de la salud.

	Período de promedio	Valor límite*	Margen de tolerancia**	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite diario	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	50%	En vigor desde el 1 de enero de 2005
Valor límite anual	1 año civil	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20%	En vigor desde el 1 de enero de 2005

***Valor límite:** nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza, que debe alcanzarse en un periodo determinado y no superarse una vez alcanzado.

****Margen de tolerancia:** porcentaje del valor límite o cantidad en que éste puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas.

Tabla 3. Valores objetivo y límite de las partículas (PM_{2,5}) en condiciones ambientales para la protección de la salud.

	Período de promedio	Valor	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor objetivo* anual	1 año civil	25 µg/m ³	-	En vigor desde el 1 de enero de 2010
Valor límite anual (fase I)	1 año civil	25 µg/m ³	20% el 11 de junio de 2008, que se reducirá el 1 de enero siguiente y en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes idénticos anuales hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2015 (4 µg/m ³ en 2010)	1 de enero de 2015
Valor límite** anual (fase II)	1 año civil	20 µg/m ³	-	1 de enero de 2020

*Valor objetivo: nivel de un contaminante que deberá alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

**Valor límite indicativo que deberá referirse como valor límite en 2013 a la luz de una mayor información acerca de los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia obtenida con el valor objetivo en los Estados Miembros de la Unión Europea.

Los métodos de referencia para la medida de PM₁₀ y PM_{2,5} son los descritos en las normas UNE-EN 12341:1999 y en UNE-EN 14907:2005 respectivamente.

Además, en el Real Decreto 102/2011 se incluyen los umbrales superior e inferior de evaluación (UES y UEI), cuya superación se determinará sobre la base de las concentraciones registradas durante los cinco años anteriores si se dispone de datos. Se considerará que se ha superado un umbral de evaluación cuando, en el transcurso de esos cinco años, se haya superado el valor numérico del umbral durante al menos tres años distintos (Tabla 4).

Tabla 4. Umbrales de evaluación superior e inferior para PM₁₀ y PM_{2,5}.

	Media diaria PM ₁₀	Media anual PM ₁₀	Media anual PM _{2,5} (1)
Umbral superior de evaluación*	70% del valor límite (35 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año civil)	70% del valor límite (28 µg/m ³)	70% del valor límite (17 µg/m ³)
Umbral inferior de evaluación**	50% del valor límite (25 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año civil)	50% del valor límite (20 µg/m ³)	50% del valor límite (12 µg/m ³)

*Umbral superior de evaluación: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

**Umbral inferior de evaluación: nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

(1) El umbral superior de evaluación y el umbral inferior de evaluación para las PM_{2,5} no se aplica a las mediciones para evaluar el cumplimiento del objetivo de reducción de la exposición a las PM_{2,5} para la protección de la salud humana.

II.2.5.1. Normativa referente a metales en el aire

El artículo 3 del Real Decreto 102/2011 se indica que las comunidades autónomas adoptarán las medidas necesarias para garantizar que las concentraciones de los contaminantes regulados no superen los objetivos de calidad del aire. Entre dichos contaminantes se citan los metales (objeto de este estudio) y que se presentan en las Tablas 5 y 6.

Tal y como se indica, en el Real Decreto, las Comunidades Autónomas evaluarán la calidad del aire por su contenido en plomo, arsénico, cadmio y níquel asociados a PM₁₀ en sus respectivos territorios. Para ello deberán medir obligatoriamente la calidad del aire en lugares fijos, en las zonas y aglomeraciones donde los niveles se sitúen entre los umbrales de evaluación inferior y superior y cuando superen el nivel de evaluación superior establecido.

Tabla 5. Valor límite de plomo referido al contenido total de PM₁₀ según el RD 102/2011

Pb	Valor límite*	Concentración	Umbral inferior**	Umbral superior***
	Media anual		0,5 µg/m ³	0,25 µg/m ³

*Valor límite indicativo que deberá referirse como valor límite en 2013 a la luz de una mayor información acerca de los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia obtenida con el valor objetivo en los Estados Miembros de la Unión Europea

**Umbral inferior de evaluación: nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

**Umbral superior de evaluación: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

Tabla 6. Valores objetivo para As, Cd y Ni referido al contenido total de PM₁₀ según el RD 102/2011

	Valor objetivo*	Concentración	Umbral inferior**	Umbral superior***
			ng/m ³	
As	Media anual	6	2,4	3,6
Cd	Media anual	5	2	3
Ni	Media anual	20	10	14

*Valor objetivo: nivel de un contaminante que deberá alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

**Umbral inferior de evaluación: nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

**Umbral superior de evaluación: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

**III. SISTEMAS DE MUESTREO DE PARTICULADO
ATMOSFÉRICO**

III. SISTEMAS DE MUESTREO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO

La técnica más empleada, para el muestreo de PM con objeto de una posterior determinación de su composición química, es la filtración de un cierto volumen de aire y la pesada y/o análisis de las partículas retenidas en un filtro.

Existe una gran variedad de equipos para medir las partículas en suspensión en el aire. Suelen clasificarse según el caudal de aspiración, según el método de análisis, según el tipo de cabezal empleado, etc. (Umbría y cols., 1999).

Se diferencian en dos grupos según las medidas se realicen en continuo o en discontinuo.

SISTEMAS CONTINUOS

- Captadores nefelométricos: están basados en la comparación del tanto por ciento de ennegrecimiento de un filtro en el que se ha muestreado y otro limpio (sin muestrear) con una escala de grises con la muestra aspirada, extrapolarlo el dato a valores de concentración.
- Captadores gravimétricos: emplean como medio de evaluación de concentración de partículas la pesada directa sobre una balanza. El TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*) es uno de los más empleados. En este muestreador las partículas se recogen en un filtro colocado sobre un elemento de una microbalanza oscilante. El elemento vibra a una frecuencia exacta que cambia según la masa de las partículas en el filtro, permitiendo una determinación directa de la masa recogida. Una de las desventajas de este sistema es que no se puede analizar el filtro (Smith y cols., 2001).
- Captadores de radiación beta (β): calculan la concentración de partículas basándose en la atenuación que presenta un haz de radiación beta al pasar por un filtro sobre el que se aspira un volumen de aire conocido, siendo proporcional el nivel de radiación absorbida a la cantidad de partículas que quedan retenidas en el filtro (Kukkonen y cols., 2001).
- Captadores basados en radiación láser: el espectrómetro GRIMM proporciona la medida de partículas mediante dispersión de luz de un láser a 90°. El aire pasa a través de un haz láser plano. Las señales dispersadas son detectadas por un fotodiodo a alta velocidad y procesadas por un analizador. Este equipo proporciona además de una clasificación de manera simultánea de diferentes fracciones por tamaño de partículas, por ejemplo, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁ (Figura 4).

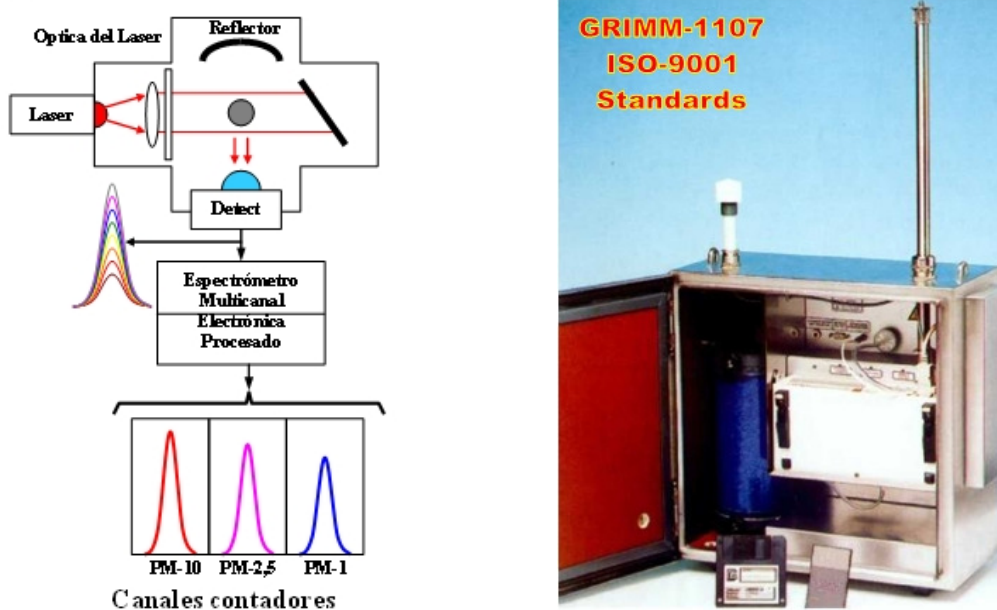


Figura 4. Equipo y esquema de funcionamiento de un equipo de espectrometría de radiación láser GRIMM para la medida en continuo de los niveles de PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1 .

En estos equipos de medida en continuo existe la ventaja de proporcionar datos con una elevada resolución temporal, lo que permite estudiar las variaciones en los niveles de las partículas en periodos cortos de tiempo, pero no permite sin embargo obtener una muestra de particulado para su posterior análisis.

SISTEMAS DE MUESTREO EN DISCONTINUO

Incluyen captadores de alto, medio o bajo volumen que con ayuda de una bomba de aspiración, se hace pasar un volumen de aire a través de un filtro en el que se retienen las partículas en suspensión de la atmósfera. Por ello están formados por un soporte para el filtro, un sistema de aspiración y un controlador del flujo.

Independientemente del caudal de aspiración y del sistema de análisis que empleen, los captadores pueden disponer de cabezales selectivos que establezcan un determinado diámetro de corte o diámetro aerodinámico; así hay cabezales de PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1 (Figura 5).

El aire pasa a través de estos cabezales y es acelerado a través de una serie de boquillas o toberas que lo dirigen sobre una superficie de impactación. La inercia de las partículas de mayor tamaño provoca que éstas impacten con la superficie y queden retenidas (se eliminan aquellas partículas que sobrepasen del diámetro de corte antes de la exposición del filtro a la corriente de aire).

Para evitar el rebote de las partículas en la superficie, ésta se recubre con una fina película de grasa de silicona. Estos cabezales se caracterizan por una efectividad del 50% del diámetro, es decir, la mitad de partículas pasan a través del cabezal y la otra mitad se depositan en el mismo. Para mantener la efectividad es necesario mantener un flujo de aire constante. El soporte del filtro suele tener forma de tejado, con el fin de proteger éste de la acción del viento y la lluvia

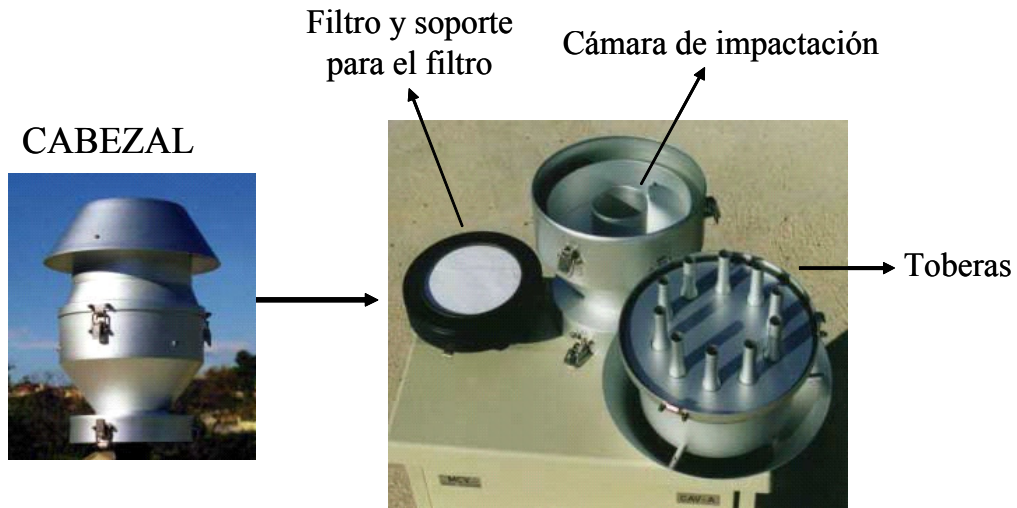


Figura 5. Cabezal para la captación de partículas en suspensión de tamaño inferior a $2,5\mu\text{m}$

Los captadores de alto/ medio volumen son aquellos capaces de aspirar en un rango de volúmenes entre $20\text{-}100\text{ m}^3\text{h}^{-1}$; se emplean para atmósferas poco contaminadas o para conseguir tiempos de muestreo cortos (Figura 6 y 7).

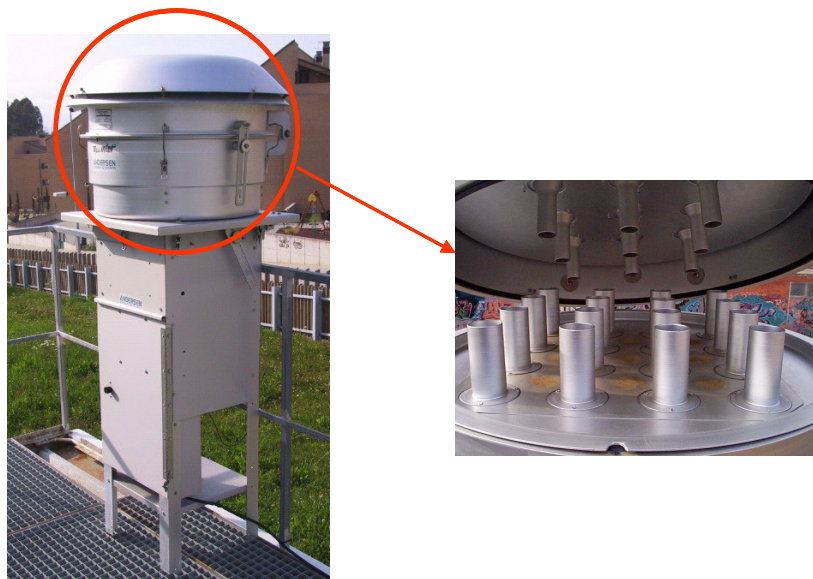


Figura 6. Sistemas de alto volumen: captador HVS (*High Volume Sampler*)- PM_{10}



Figura 7. Sistemas de super alto volumen: captador WRAC
(*Wide Range Aerosol Classifier*)- PM₁₀

Los captadores de bajo volumen aspiran un volumen inferior a 20 m³h⁻¹ de aire; se utilizan para períodos largos de muestreo o para atmósferas muy contaminadas (Umbría y cols., 1999).

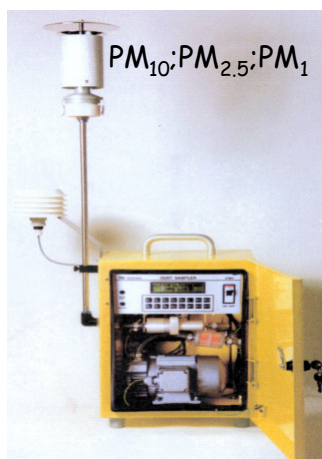


Figura 8. Sistemas de bajo volumen: captador LVS (*Low Volume Sampler*)-PM₁₀

En todos los sistemas en discontinuo, la concentración de material particulado atmosférico se determina por la diferencia de pesada del filtro antes y después del muestreo. Dichas operaciones deben llevarse a cabo en una balanza analítica y en unas condiciones de temperatura y humedad controladas. La norma UNE-EN 12341 (AENOR, 1999) indica que los filtros deben acondicionarse durante 48 horas a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$ antes de la pesada (Watson y Chow, 1994).

Existen diferentes filtros a utilizar en función de los compuestos a analizar, pero los criterios generales que deben cumplir son:

- Estabilidad mecánica: debe mantenerse entero (sin arrugas) y proporcionar un buen cierre del sistema de muestreo para evitar fugas.
- Estabilidad térmica: el filtro debe mantener su porosidad y estructura a las temperaturas habituales del muestreo y de los métodos de análisis.

- Estabilidad química: el filtro no debe reaccionar con el particulado atmosférico recogido sobre él, incluso al someterlo a las fuertes condiciones de extracción posteriores.
- Eficacia en el muestreo de partículas: debe recoger la mayor parte de las partículas contenidas en la corriente de aire que lo atraviesa.
- Resistencia al flujo: se refiere a la cantidad de caída de presión requerida para un flujo determinado. Cuanto mayor sea la diferencia de presión, mayor será la resistencia al flujo.
- Blancos: el material del filtro no debe contener concentraciones importantes y variables de los compuestos o elementos objeto de análisis.



Figura 9. Filtro en blanco y filtros con diferentes tipos de material particulado atmosférico.

Normalmente los filtros necesitan de un tratamiento previo antes del muestreo. Como mínimo un filtro de cada lote debe ser analizado para certificar que se cumplen las especificaciones preestablecidas. Cada filtro debe ser examinado individualmente sobre una pantalla de luz UV antes de su uso para observar si existen defectos en el mismo. Además de este control de aceptación, pueden requerirse otros pretratamientos como someterlos a elevadas temperaturas (300-400°C) para eliminar la materia orgánica (sobre todo si se pretende determinar compuestos orgánicos). Dentro de lo posible en cada situación los filtros deben colocarse y transportarse en una atmósfera limpia, a fin de minimizar la contaminación del mismo.

Entre las ventajas que presenta la utilización de filtros como dispositivos de captación de material particulado pueden citarse su bajo coste, la facilidad de su empleo, la capacidad de admitir un volumen de aire muestreado muy elevado, la capacidad de operar en un intervalo amplio de temperatura y humedad, y por último, la gran variedad de tamaños y tipos de filtro que existen en la actualidad. Sin embargo, entre las desventajas más destacables, está la necesidad de cambiarlos después de cada muestreo y las posibles alteraciones, tanto físicas como químicas, que puedan sufrir las partículas retenidas en la superficie del filtro.

Actualmente los filtros de fibra de cuarzo son los más empleados en el análisis del material particulado, debido a que han sido los filtros elegidos en los métodos de

referencia para el análisis de $PM_{2,5}$ y PM_{10} . Están formados por un estrecho entrecruzamiento de fibras de cuarzo. Estos filtros no tienen el problema de blancos elevados, como los de fibra de vidrio y pueden emplearse a temperaturas elevadas. Los filtros de fibra de cuarzo suelen calcinarse antes de usarlos, con el fin de eliminar posibles impurezas que influyan en el posterior análisis de especies orgánicas. Hay que tener ciertas precauciones porque son delicados, tienen el problema de absorber especies gaseosas y son caros.

Todo lo anterior se refleja en la Directiva 2008/50 donde se establece el método de referencia que debe ser utilizado para la captación y análisis de PM_{10} . Este método es el descrito en la norma UNE-EN 12341 (AENOR, 1999). Se basa en la captación en un filtro de la fracción de PM_{10} y en la determinación gravimétrica de la masa.

IV. DETERMINACIÓN DE METALES EN PARTICULADO ATMOSFÉRICO

IV. DETERMINACIÓN DE METALES EN PARTICULADO ATMOSFÉRICO

IV.1. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

La determinación de metales traza en muestras sólidas requiere una etapa previa de preparación y descomposición de la muestra. El objetivo de esta etapa es fundamentalmente su extracción (vía seca o húmeda) para la puesta en disolución y posterior determinación de los mismos mediante la técnica analítica adecuada. Esta etapa de disolución de la muestra es la más larga en el proceso de análisis, presenta riesgos importantes de pérdida de analito y/o contaminación de la muestra, conlleva el uso de reactivos peligrosos y puede ser la responsable de valores altos de los blancos. De hecho, el tiempo requerido para la digestión de la muestra excede notablemente el tiempo necesario para la determinación instrumental.

Para la mayoría de los métodos de análisis resulta necesario que el analito se encuentre en forma de disolución, por lo que si aquél es un sólido (o una suspensión de sólido en líquido) se requiere un tratamiento previo para llevarlo a la forma adecuada. El proceso genérico que tiene por objetivo final la transformación de la muestra sólida en fase líquida recibe nombres diversos según el contexto en el que se formula. Así, se emplean términos tales como descomposición (cuando se trata de materiales orgánicos), simplemente disolución (cuando son materiales inorgánicos fácilmente solubles), digestión, mineralización, digestión ácida, o mineralización por vía húmeda cuando se refiera al proceso en el que por adición de disoluciones apropiadas a la muestra sólida, o que contiene sólidos, se consigue el objetivo final de tener una disolución adecuada para ser sometida al proceso de determinación.

Los principales aspectos a tener en cuenta para la disolución de muestras sólidas son:

- El proceso debe ser lo más rápido posible. Los reactivos añadidos deben ser de elevada pureza y no deben interferir en la etapa de determinación.
- El recipiente en el que se lleve a cabo el proceso debe ser inerte a los reactivos empleados, si se produjese ataque químico parcial o la desorción de algún componente de sus paredes, las sustancias liberadas no pueden contener los analitos a determinar ni interferir en la posterior determinación(Tabla 7).
- Deben guardarse las precauciones de seguridad recomendadas al trabajar con agentes químicos muy agresivos sumado al uso de energía calorífica para acelerar el proceso.

Tabla 7. Rangos de temperaturas adecuados para diferentes contenedores de muestras durante la digestión de muestras para la determinación de metales

	Temperatura máxima de trabajo	Observaciones
Vidrio borosilicato	< 800°C	El vidrio ordinario de laboratorio no es adecuado
Cuarzo	< 1200°C	Aunque menos frecuente en los laboratorios, es recomendable para materiales orgánicos
Polietileno (PE)	< 60°C	
Teflón (PTFE)	< 250°C	Por lo general sólo se emplea en sistemas de digestión bajo presión

A continuación se describen brevemente los procedimientos convencionales para la digestión por vía seca y vía húmeda.

La **mineralización por vía seca** supone una forma adecuada y sencilla para la destrucción de la materia orgánica seguida de la disolución del residuo con ayuda de un ácido diluido. Los métodos pertenecientes a este tipo de mineralización son: la mineralización en horno mufla a temperatura elevada, mineralización en bomba de combustión y combustión en frasco de oxígeno (método de combustión de Schöniger). Estos métodos no se describen en detalle puesto que no son los empleados en este trabajo.

El más sencillo de los métodos para la **digestión por vía húmeda** consiste en el empleo de un recipiente abierto donde se introduce una cantidad de muestra seca y se le añade un cierto volumen del reactivo apropiado, se cubre con un vidrio de reloj y se calienta suavemente (a fin de evitar proyecciones de la disolución) en una placa calefactora. En caso de que la muestra requiera un mayor aporte de energía, éste puede proporcionarse con ayuda de un baño de arena, un mechero, bloques calefactores, etc.

Este tipo de digestiones pueden ocurrir por diferentes mecanismos:

- Disolución sin reacción química: si la muestra se disuelve con facilidad en agua o en una disolución reguladora, éste es un proceso de lixiviación donde los analitos pasan a la fase acuosa aunque el resto de la muestra no se disuelve.
- Disolución con reacción química: las digestiones ácidas en recipientes abiertos son un método muy habitual de descomposición. La principal ventaja sobre la mineralización por vía seca es su mayor rapidez, aunque la capacidad de digestión está limitada a la temperatura de ebullición de los reactivos a presión atmosférica. Por lo anterior, en algunos casos se recurre a la utilización de mezclas de ácidos tanto para aumentar su agresividad química como para poder aumentar la

temperatura de digestión si el ácido añadido a mayores posee un punto de ebullición mayor. Otra de las ventajas es el bajo coste del equipo y material necesarios. Como inconvenientes se citan: el riesgo de contaminación a través del aire del laboratorio, de los reactivos empleados y del material del recipiente, aparte de la posibilidad de pérdida de analitos volátiles (puede emplearse sistemas de calentamiento a reflujo para evitar esta pérdida).

Los mecanismos de la digestión ácida se rigen por procesos ácido-base, de oxidación-reducción y de complejación según las características de los ácidos empleados.

IV.2. ENERGÍA DE MICROONDAS COMO FUENTE DE CALENTAMIENTO

El recurrir a fuentes de energías auxiliares permite acelerar el proceso de puesta en disolución y operar de forma que se disminuyen también los riesgos de pérdida/contaminación de los analitos. El empleo de energía de microondas constituye uno de los métodos más útiles y que ha sustituido en gran parte a las metodologías tradicionales (a menos que de forma convencional se consiga un proceso de disolución muy sencillo o rápido).

IV.2.1. Radiación de microondas

La radiación de microondas constituye una parte del espectro electromagnético de longitudes de onda comprendidas entre 1mm y 1m, lo que la sitúa entre la radiación infrarroja y la de las ondas de radio con un frecuencia de 3×10^4 a 3×10^2 megahertzios (MHz).

La interacción de la radiación de microondas con la materia se corresponde con una alteración de la energía rotacional de las moléculas. La frecuencia más utilizada para el uso científico e industrial de las microondas es la de 2450 MHz.

Existen dos mecanismos por los cuales se calientan las muestras en un horno microondas (Neas y Collins, 1998):

- Conducción iónica: referida a la migración de los iones disueltos en el campo electromagnético aplicado y supone una disipación de energía, en forma de calor, correspondiente a un valor de $I \times R^2$ (intensidad x resistencia), debido a la resistencia al flujo de los iones. Lo anterior, depende de la naturaleza y movilidad de los iones, así como de la concentración en la que se encuentren en la disolución.
- Rotación dipolar: este proceso se debe a la alineación desencadenada por la presencia del campo eléctrico, de las moléculas que poseen un momento dipolar permanente o inducido.

Si a una muestra que contiene moléculas dipolares se la somete a una radiación de microondas, dichas moléculas tienden a orientarse en el campo electromagnético creado, provocando una organización del sistema que se desordena a medida que se incrementa la temperatura y desprende energía térmica al retornar a la situación inicial.

A lo comentado hasta ahora es preciso añadir que para una frecuencia dada, el calentamiento de las muestras es proporcional a la potencia aplicada.

Se deduce, de lo anterior, una de las ventajas del calentamiento por microondas frente al calentamiento convencional por convección. En el calentamiento en horno microondas el calor se genera en las moléculas polares que integran la muestra de modo que la radiación traspasa el recipiente y se disipa térmicamente en la propia muestra, generando calor en todas direcciones sin que haya disipación en el recipiente ni en los lentos procesos de convección que rigen el calentamiento desde una fuente externa (Figura 10).

Otra ventaja añadida, es la de rapidez en el calentamiento y una considerable reducción en el consumo energético.

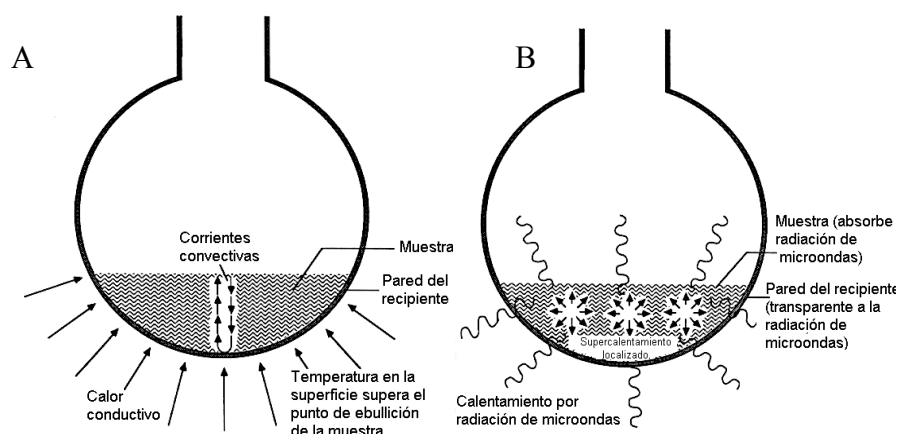


Figura 10. Esquema del calentamiento de muestras: (A) por conducción y (B) radiación de microondas (Neas y Collins, 1998).

IV.2.2. Componentes de un horno microondas (Neas y Collins, 1998)

Un horno de microondas se compone, principalmente, de un magnetrón, de una guía de microondas, de una cavidad y de unos reactores de microondas.

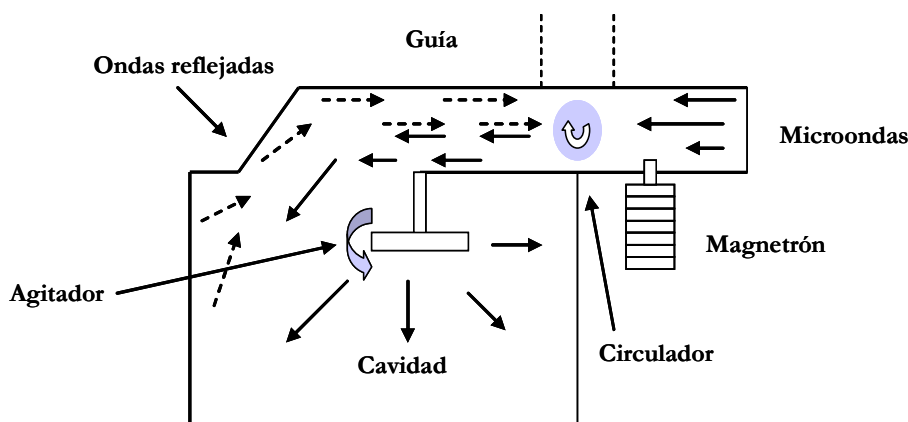


Figura 11. Esquema de un horno de microondas (Cámara y cols., 2011).

- Magnetrón: es el generador de la radiación de microondas; está constituido por un diodo cilíndrico provisto de un cátodo y un ánodo, y un imán que genera un campo magnético alineado con el cátodo. La radiación se focaliza hacia la cavidad de microondas mediante la guía de ondas.
- Guía de ondas: es una conducción metálica de sección rectangular que permite reflejar la radiación y orientarla hacia un objetivo. Además de la guía, los hornos suelen estar equipados con un circulator terminal que emplea ferritas y campos magnéticos estáticos para orientar la radiación reflejada desde la cavidad hacia una cámara donde se disipa sin retornar al magnetrón, evitando su deterioro.
- Cavidad de microondas: es el compartimento donde se introducen los reactores con las muestras. En ella se emplea un carrusel giratorio en el que se introducen los reactores para la uniforme distribución de la radiación.
- Reactores: pueden ser de dos tipos: cerrados y abiertos. En los reactores cerrados, se puede calentar el disolvente por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica aumentando la velocidad y la eficacia de la extracción. Se requiere menos cantidad de disolvente y se elimina la posibilidad de pérdidas de volátiles, aunque como desventaja está la necesidad de esperar a que se enfríen a temperatura ambiente antes de abrirlos (si no se perderían volátiles). Con los reactores abiertos, la extracción se realiza a presión atmosférica y, consecuentemente, la máxima temperatura alcanzable viene determinada por el punto de ebullición del disolvente a dicha presión.

IV.2.3. Tipos de materiales según su interacción con la radiación de microondas

Los materiales, según su interacción con la radiación de microondas, pueden comportarse como conductores de la misma, como transparentes o bien pueden reflejarla. Los metales pertenecen a este último grupo, por lo que es desaconsejable su uso en hornos microondas, aunque si es adecuado en el diseño de las guías de ondas y en los sistemas de protección de los usuarios frente a la radiación.

Los materiales transparentes dejan pasar a su través la radiación de microondas sin absorción alguna. Esta propiedad permite usarlos como aislantes, que evitan la pérdida de calor de las muestras y los hacen adecuados para la construcción de los reactores. Los vidrios, las cerámicas y algunos plásticos son transparentes. No obstante, hay que tener en cuenta que el vidrio llega a calentarse si se expone a tiempos largos a elevada potencia; así pues, es el politetrafluoretileno (comercialmente conocido como teflón) el material más adecuado para la construcción de los reactores, ya que es totalmente transparente a la radiación de microondas y tiene una gran estabilidad térmica (soporta T^a 0 - 200°C).

IV.2.4. Parámetros estudiados en los tratamientos con radiación de microondas

Los parámetros más estudiados en la optimización de los métodos que utilizan esta fuente de calentamiento adicional para las digestiones de muestras sólidas son: la composición y volumen del disolvente, temperatura y tiempo de digestión/extracción y características de la matriz; aunque los fundamentales son el tiempo y la potencia de irradiación. Dichos parámetros deberán seleccionarse con sumo cuidado a fin de obtener la recuperación más alta en el tiempo más corto. En los sistemas con reactores cerrados, la potencia de irradiación depende del número de muestras a extraer en cada ciclo y deberá elegirse adecuadamente para evitar temperaturas que puedan degradar los componentes o provocar una sobrepresión dentro de los reactores. El volumen de disolvente por muestra ha de ser suficiente para garantizar la completa inmersión de la misma (de 10 a 30 mL) (Camel, 2000).

IV.2.5. Ácidos más utilizados

Los ácidos utilizados en digestiones por microondas se pueden clasificar en dos grupos principales:

- Ácidos no oxidantes, tales como el ácido clorhídrico, fluorhídrico, fosfórico, sulfúrico diluido y perclórico diluido.
- Ácidos oxidantes, tales como el nítrico, perclórico caliente y concentrado, sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno.

A continuación se describen las características de los ácidos que van a emplearse en las digestiones para la determinación de metales en muestras de particulado atmosférico.

ÁCIDO NÍTRICO

El ácido nítrico presenta un punto de ebullición de 120°C al 65% de concentración así como poca fuerza de oxidación en concentración menor de 2M, aunque ésta puede incrementarse a mayor concentración y temperatura. Disuelve la mayoría de los metales formando nitratos solubles, con la excepción de Au y Pt (no oxidados) y de Al, B, Cr, Ti y Zr (pasivados). Los metales anteriores requieren mezcla de ácidos o ácido nítrico diluido. A menudo se mezcla con H₂O₂, HCl y H₂SO₄ y es eficaz para la destrucción de la materia orgánica cuando se emplea en el entorno de 180°C.

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante muy potente que añadido a ácido nítrico reduce los vapores de nitroso y acelera la digestión de muestras orgánicas elevando la temperatura (si está concentrado y en contacto con materia orgánica puede originar explosiones). Es aconsejable añadirlo tan sólo después de que un ácido haya pre-digerido la muestra y destruido el material fácilmente oxidable.

ÁCIDO FLUORHÍDRICO

El ácido fluorhídrico (HF_{ac}) tiene un punto de ebullición de 108°C en concentración del 40%. Es un ácido no oxidante, basa su poder de digestión en su capacidad complejante. Se utiliza en digestión de minerales, suelos, rocas e incluso vegetales que contengan silicatos. A menudo se combina con HNO₃ o HClO₄.

ÁCIDO PERCLÓRICO

El ácido perclórico (HClO₄) hierve a 203°C en concentraciones del orden del 72%. Es el ácido oxidante de mayor fuerza si se encuentra concentrado y en caliente causando reacciones rápidas (a veces explosivas) con la materia orgánica. Se mezcla a menudo con ácido nítrico para controlar la digestión de matrices orgánicas. Se descompone a 245°C en un vaso de microondas, generando gases y un gran exceso de presión, por lo que deben usarse recipientes de cuarzo.

IV.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETERMINACIÓN

Las técnicas analíticas de determinación recomendadas por el método de referencia normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción de PM₁₀ de la materia particulada atmosférica (UNE-EN 14902) son:

- Análisis por Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización electrotérmica (ETAAS).
- Análisis por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a Espectrometría de Masas

ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA

La espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS, *Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry*) utiliza un tubo de grafito para el calentamiento, por lo que también se denomina espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*).

El procedimiento consiste en la deposición de una gota de muestra problema en el interior del atomizador (tubo de grafito de unos 3 cm de largo por 1 cm de diámetro). El atomizador puede contener una plataforma en su interior, plataforma de L'vov, para la deposición de la gota. El atomizador es atravesado por la radiación procedente de la lámpara de cátodo hueco y se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica programada a través de un ordenador (Cámara y cols., 2011).

Primeramente se calienta para eliminar el disolvente de la gota, después se calcina la muestra para destruir la materia orgánica y, por último, se produce la atomización en torno a los 2000°C. En las primeras etapas antes de la atomización existe un flujo de argón por el interior y exterior del atomizador para evitar la destrucción del propio tubo de grafito por acción del oxígeno del aire. Luego de la medida se reestablece este flujo de gas inerte y se incrementa más la temperatura para llevar a cabo la etapa de limpieza.

La sensibilidad de la técnica es elevada y adecuada para muestras de alimentos, ambientales y clínicas.

En cuanto a las interferencias, señalar que las de tipo espectral son insignificantes, puesto que las líneas de absorción son muy estrechas y el solapamiento poco probable, mientras que las químicas derivadas de la complejidad de la matriz y la absorción de fondo no específica (ruido) son de mayor relevancia. De hecho, la presencia de algunas especies químicas puede producir pérdidas de analito antes de la atomización o bien en otros casos pueden surgir compuestos refractarios difíciles de atomizar. La solución es el empleo de modificadores químicos, reactivos que se introducen en el atomizador para

que interaccionen con el analito y lo estabilicen térmicamente o que reaccionen de alguna forma con la matriz facilitando su eliminación (peróxido de hidrógeno, nitrato amónico, etc. según composición de la matriz) y el empleo de correctores de fondo (para la absorción de fondo no específica).

Tabla 8. Principales ventajas e inconvenientes de la espectrometría de atomización electrotérmica en horno de grafito (GFAAS)

Ventajas	Inconvenientes
Excelente sensibilidad	Secuencial (determinación de un analito de cada vez)
Bajo consumo de muestra	Baja frecuencia de muestreo
Costo de adquisición media	Elevados valores de fondo
Posibilidad de empleo de muestras sólidas	Opera en forma discontinua, difícil acoplamiento con sistemas cromatográficos

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

En análisis de trazas la espectrometría de masas atómica que más se utiliza es la que emplea un plasma acoplado inductivamente (ICP- MS). En esta técnica se emplea un plasma para producir iones que son, a continuación, separados en función de su relación masa/carga (a efectos prácticos se separan en función de la masa puesto que la carga generalmente es 1) por el espectrómetro de masas. La ionización alcanzada en el seno del plasma depende del potencial de ionización del analito. El plasma más común es de argón. El plasma de argón por acoplamiento inducido (ICP) está considerado como la fuente ideal de iones para la espectrometría de masas (MS) de especies inorgánicas debido a que la elevada temperatura del ICP asegura la completa descomposición de la muestra en sus átomos constituyentes y las condiciones de ionización dentro del plasma son adecuadas para la ionización de prácticamente todos los elementos de la tabla periódica.

Estos iones producidos deben pasar de la presión atmosférica y temperatura elevada a la que se encuentran en el plasma al alto vacío y temperatura ambiente requerido en el funcionamiento del espectrómetro de masas, por lo que es necesario el uso de una interfase (Cámara y cols., 2011).

Las principales interferencias derivan del hecho de que el haz que llega al espectrómetro no solo contiene los iones del analito sino también de otras especies procedentes del gas que genera el plasma, de aductos del argón con metales e incluso de iones poliatómicos de componentes de la muestra. Una posible solución es el empleo de

celdas de colisión donde los iones procedentes del plasma se hacen reaccionar con helio o hidrógeno a fin de romper los iones poliatómicos antes de su separación en el analizador del espectrómetro.

La inversión en el equipo es mayor que para el caso anterior y también muestra según lo visto en el párrafo anterior más interferencias espectrales y puede considerarse prácticamente una técnica de análisis de multielemento (gran rapidez).

IV.4. MATERIALES DE REFERENCIA

En análisis medioambientales es fundamental proporcionar datos con una garantía de calidad certificada, pues emitir resultados erróneos puede acarrear consecuencias económicas, sanitarias, sociales y políticas adversas. Así, los materiales de referencia representan un papel fundamental en el aseguramiento de calidad de los resultados analíticos. Generalmente se distinguen dos tipos de materiales en la práctica analítica. Según la ISO se definen:

- Material de referencia (RM, *Reference Material*): un material o sustancia de la cual una o más propiedades son lo suficientemente homogéneas y bien definidas para ser utilizadas en la calibración de un aparato, la valoración de un método de medida o para asignar valores a un material.
- Material de referencia certificado (CRM, *Certified Reference Material*): un material de referencia acompañado por un certificado del cual uno o más valores de alguna propiedad están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad para una realización exacta de la unidad en la cual los valores de la propiedad están expresados y para el cual cada valor certificado está acompañado por una incertidumbre a un nivel de confianza establecido.

Los CRM producidos y distribuidos por el NIST (*National Institute of Standards and Technology*) se denominan materiales de referencia certificados (SRM, *Standard Reference Material*).

Los SRM tienen fundamentalmente tres usos: como materiales de control analizados simultáneamente con muestras desconocidas; como materiales de calibración para instrumentos y equipos; o como materiales conocidos usados en el desarrollo de nuevos métodos o técnicas.

Cada SRM viene acompañado de un certificado de análisis en el que se indican los valores de concentración certificados y los de referencia. Un valor certificado representa un dato para el cual el NIST tiene la confianza más alta en su exactitud, en que todas las fuentes conocidas o sospechosas de desviaciones han sido completamente investigadas o explicadas por NIST.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1. TOMA DE MUESTRA Y CONSERVACIÓN

La toma de muestra se hizo en tres puntos de muestreo diferentes de la ciudad de A Coruña, situada en el Noroeste de la Península Ibérica (43°22' N 8°23'O). Estos tres puntos de muestreo se corresponden con un ambiente urbano y un ambiente suburbano.



Figura 12. Localización de los tres puntos de muestreo seleccionados en A Coruña y su entorno

El primero de ellos se sitúa en el interior de las instalaciones de la Delegación de la Consellería de Sanidade (Xunta de Galicia) (43°22'04'' N 08°25'08'' O). Esta estación se encuentra en una zona influenciada en gran medida por el tráfico por estar localizada en una de las vías más importantes a nivel de circulación de la ciudad. En este punto se dispone de un muestreador Graseby- Andersen (Gibsonville, EEUU) con caudal de aspiración de $68 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y cabezal selectivo de PM_{10} .



Figura13. Estación de muestreo de la Consellería de Sanidade A Coruña (urbana)

El segundo punto de muestreo se encuentra en las inmediaciones de la Torre de Hércules y cuenta con un captador gravimétrico Digitel DH-80 (Francia) con un caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y cabezal selectivo de $\text{PM}_{2,5}$.



Figura14. Captador gravimétrico Digitel DH-80 en la estación de A Torre de Hércules (fondo urbano)

El último punto se localiza en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) en Liáns (Oleiros) ($43'' \text{ N } 08^{\circ}21'09'' \text{ O}$). En este punto las muestras se han obtenido con un muestreador Digitel DH-80 (Francia) con un caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y un cabezal selectivo de $\text{PM}_{2,5}$.

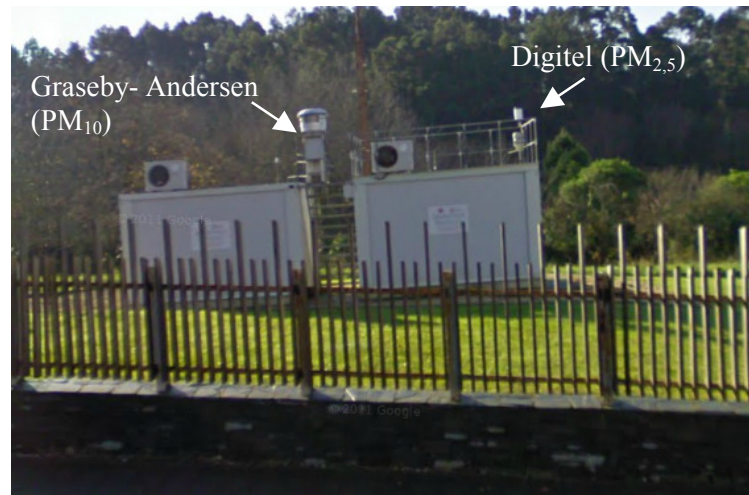


Figura 15. Instalaciones de muestreo del Instituto de Medio Ambiente de la UDC (entorno suburbano)

El tiempo de muestreo es de 24 horas tal y como se recomienda en el RD 102/2011 y los filtros empleados son de cuarzo (pesados previamente en las mismas condiciones que se citan más abajo), los recomendados por la Norma UNE-EN 14902. Los filtros que se usan en el muestreo se pesan dos veces con un intervalo de al menos 12 h, para confirmar que el peso del filtro es estable. Posteriormente se toma la media de las dos medidas como peso del filtro en blanco.

El transporte de los mismos se ha hecho en condiciones de atmósfera limpia doblados a la mitad en el interior de sobres de papel. A fin de minimizar la contaminación, su manejo se realiza con ayuda de pinzas de teflón y guantes de látex sin polvo procurando tocar solamente los bordes exteriores del filtro.

Una vez en el laboratorio se le asigna a cada uno una identificación única y se mantienen en la sala de balanzas durante un mínimo de 48 h antes de la primera pesada y después de 24 a 72 h se realiza una segunda pesada. La masa del filtro PM_{10} se toma como la media de las dos medidas.

En la Figura 16 se observa la sala de balanzas que se encuentra acondicionada a $20\pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y $50\pm 5\%$ de humedad relativa y es donde se encuentra la balanza para la pesada de los filtros. Posteriormente a la pesada, las muestras se guardan en el congelador a $- 18^\circ\text{C}$ hasta su análisis.



Figura 16. Interior de la sala de balanzas de las instalaciones del IUMA. Ubicación de la balanza analítica empleada y la lámpara UV para examinar los filtros

V.1.1 Limpieza del sistema de muestreo

Según la normativa UNE-EN 14902 para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción de PM₁₀, se debe limpiar el cabezal de muestreo, tubo de aspiración, mecanismo de intercambio de filtros, portafiltros y todas las otras partes del captador que pueden llegar a estar en contacto con el filtro antes de su utilización. De igual modo se inspeccionan las partes engrasadas, como las placas de impactación, y se limpian y engrasan de nuevo si fuese necesario (si no, al menos debe hacerse una limpieza exhaustiva cada 15 días). El engrasado consiste en rociar la placa de impactación con silicona en *spray*.

V.2. REACTIVOS Y MATERIAL

A continuación se cita todo el material y reactivos empleados en el laboratorio para las digestiones por microondas con estufa respectivamente:

DIGESTIÓN POR MICROONDAS

- HNO₃ 65% Suprapur de Merck
- H₂O₂ 30% Suprapur de Merck
- H₂O bidestilada Milli-Q (resistividad específica de 18 MΩcm⁻¹)
- HNO₃ 10% (lavado del material)
- Jabón de avena DERMOPAN (DUCRAY, Barcelona, España) para la limpieza de los reactores
- SRM 1648 a (Urban Particulate Matter; NIST, Gaithersburg, MD, EEUU)
- Micropipeta automática EPPENDORF de 5000μL con puntas de plástico (blancas)
- Filtros Whatman (papel de filtro sin cenizas) de 55 mm de diámetro

- Embudos de vidrio
- Matraces volumétricos de 25 mL de vidrio Pirex y tapones
- Pipetas Pasteur de plástico
- Viales de plástico de 50 mL
- Filtros de fibra de cuarzo precalcinados MK360 Munktell de 150 mm de diámetro para el muestreo
- Reactores de alta presión de teflón con un volumen interno de 100 mL y con posibilidad de alcanzar una presión máxima de 35 bar (500 psi) y una temperatura máxima de 260°C

DIGESTIÓN EN ESTUFA

- HNO₃ 65% Suprapur de Merck
- HF(ac) J.T. Baker ~ 60%
- HClO₄ 70% Suprapur de Merck
- H₂O bidestilada Milli-Q (resistividad específica de 18 MΩcm⁻¹)
- HNO₃ 10% (lavado del material)
- SRM 1648 a (Urban Particulate Matter; NIST, Gaithersburg, MD, EEUU).
- Reactores de PFA (politetrafluoroetileno)
- Pipetas Pasteur de plástico
- Micropipeta automática EPPENDORF de 5000μL con puntas de plástico (blancas)
- Matraces volumétricos de 25 mL de vidrio Pirex y tapones

V.3. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS

- Microondas Milestone Ethos Sel con carrusel de seis reactores de teflón y dispuesto con una sonda de temperatura para ácidos y una llave dinamométrica para abrir y cerrar los reactores
- Estufa Memmert modelo ULM 500
- Placa calefactora electrónica Bibby Sterilin modelo SH2D1
- Sacabocados de 0,5 cm de diámetro para cortar las porciones de filtro a digerir en ambos métodos
- Balanza Sartorius modelo ME215P

V.4. NORMAS DE SEGURIDAD EN EL LUGAR DE TRABAJO

Para los dos métodos a ensayar, es necesaria la utilización de los equipos de protección individual (EPIs) como las gafas de seguridad en todo momento, la pantalla de protección facial para evitar posibles proyecciones de ácidos (sobre todo en el método de digestión por estufa, ya que las operaciones en campana conllevan gran desprendimiento de gases), guantes de látex y bata.

En ambos métodos prácticamente la totalidad de las operaciones se llevaron a cabo en la vitrina de gases debido al empleo de ácidos en el proceso. Esto fue necesario tanto en la etapa inicial de adición del ácido como en la posterior apertura de los reactores (en el método de microondas) puesto que salían gases al liberar la presión, como en la etapa de llevar a sequedad (en la digestión en estufa).

V.5. DIGESTIÓN DE LA MUESTRA

El estudio se realizó para un total de siete muestras (tres del IUMA, tres del muestreador de la Torre y una de Sanidad) tomando de cada filtro dos réplicas para digerirlas por los dos métodos. Simultáneamente a las muestras también se analizaron materiales de referencia empleados en un ejercicio interlaboratorio, (*Suports de innissió*- LOT 090608; *Filtres de contaminació Atmosférica*- LOT 090610 y *Filtres de contaminació Atmosférica*- LOT 061214) un material de referencia certificado de particulado atmosférico urbano SRM 1648 a (Urban Particulate Matter; NIST, Garithersburg, MD, EEUU), blancos de filtro y blancos de reactivos. Así, con los resultados obtenidos se comprobará por un lado si ambos métodos son válidos y fiables para la determinación de metales en particulado atmosférico, realizar una comparación entre ellos y conocer el contenido de Ni, As, Cd y Pb en PM_{10} en el aire.

Los filtros muestreados se retiran del congelador y antes de la digestión se estabilizan en la sala de balanzas durante 48 horas en las condiciones citadas en el apartado de toma y conservación de muestra. Para recoger las diferentes alícuotas se emplea un sacabocados (Figura 17) de 0.5 cm de diámetro y se cortaron 80 porciones de cada filtro. Las porciones cortadas se guardan en sobres de papel y se etiquetan hasta su digestión.



Figura 17. Sacabocados de diferentes áreas para cortar una porción de filtro

V.5.1. Con calentamiento auxiliar con microondas

Primeramente se lavan los reactores del microondas (Figura 18) con la misma mezcla de reactivos y siguiendo el mismo programa de temperaturas que se empleará en la digestión de las muestras. Para ello se vierten 8 mL de HNO₃ 65% Suprapur de Merck y 2 mL de H₂O₂ 30% Suprapur de Merck en los reactores. Luego se cierran en el carrusel con ayuda de una llave dinamométrica y se introducen en el microondas una vez conectada la sonda de temperatura para ácidos.

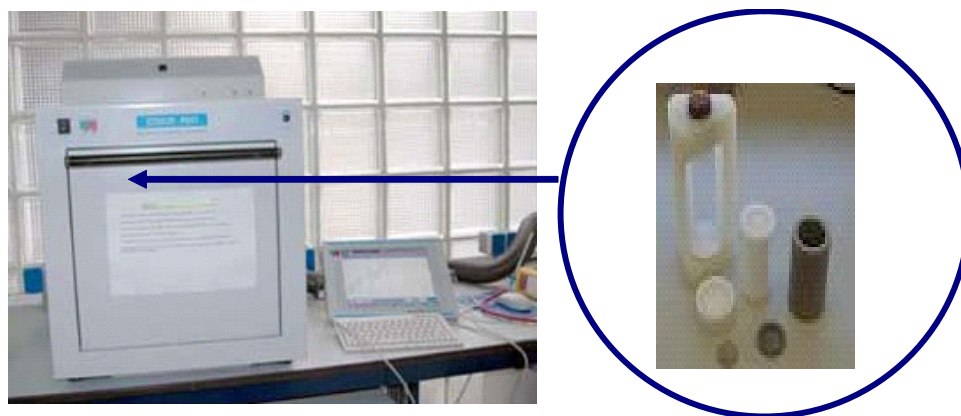


Figura 18. Horno microondas para digestión ácida de los filtros y muestra de un reactor de teflón para microondas.

En un primer momento el programa de temperaturas fue el siguiente (Norma UNE-EN 14902): una primera etapa de calentamiento de 0 a 220°C en 20 minutos, luego una etapa de mantenimiento a esa temperatura durante 25 minutos y por último, una etapa de enfriamiento a 0°C durante 20 minutos. No obstante, este programa tuvo que modificarse, puesto que se generaba sobrepresión (debido a la evolución de gases producto de las oxidaciones entre los propios ácidos de digestión) en el interior de los reactores y éstos se deformaban. Además de bajar la temperatura, se espera un tiempo de unos 45 min entre la adición de cada ácido a la muestra introducida en el reactor y antes de cerrar los mismos para someterlos al programa de microondas. Así, el nuevo programa de digestión es el que se indica en la Tabla 9.

Tabla 9. Programa de temperaturas para la digestión por microondas.

Etapa	Temperatura	Tiempo	Potencia
Calentamiento	180°C	15 min	1000 W
Mantenimiento	180°C	10min	1000W
Enfriamiento	0°C	20min	0W (ventilación)

Este mismo programa y procedimiento se aplica a las muestras, material de referencia y blancos y una vez terminado las muestras digeridas se filtran (con pipeta Pasteur) a un matraz de 25 mL a través de un papel de filtro sin cenizas Whatman de 55 mm de diámetro, lavando las paredes del reactor y la tapa unas 3 veces con agua Milli-Q, y finalmente se completa hasta el enrase. Cada muestra se trasvasa a un vial y se etiqueta antes de conservarlas en el congelador hasta el análisis.

Todo el material de vidrio utilizado se trata con un baño de ácido nítrico al 10% durante 24 h y luego se enjuaga con agua Milli-Q tres veces y se deja secar.

Es importante citar que todas las operaciones tanto de adición de los ácidos como la apertura de los reactores se hizo en la campana de gases y con las medidas de seguridad oportunas (gafas y pantalla de protección facial, guantes).

V.5.2. Con calentamiento auxiliar en estufa

En este método las muestras se colocan en el interior de reactores de PFA (politetrafluoroetileno) a los que se les añaden 2,5 mL de HNO₃ 65% Suprapur de Merck y a continuación 2x5 mL de HF J.T. Backer (~ 60%) con pipeta Pasteur de plástico. Los reactores se cierran y se meten en la estufa a 90 °C hasta el día siguiente (el tiempo mínimo es de 12 h).

En la siguiente sesión, se sacan los reactores se abren y se colocan en una placa calefactora a 230°C. Se deja que se evaporen un poco los ácidos y se añaden 2,5 mL de HClO₄ al 70% Suprapur de Merck. Nuevamente se dejan evaporar los ácidos y cuando quede una gota se añade 1 mL de HNO₃ 65% y se deja evaporar a sequedad. Todas estas operaciones se realizan en el interior de la campana de gases, pues hay gran desprendimiento de vapores. Para finalizar, el residuo sólido del reactor se recupera con 1,25 mL de HNO₃ una vez fríos.

Ahora se lavan las paredes del reactor 3 veces con agua Milli-Q y sin necesidad de filtrar, se trasvasa todo el contenido a un matraz aforado de 25 mL y se completa hasta el enrase con agua ultrapura. A continuación se sigue el mismo procedimiento que en el método anterior para conservar las muestras hasta su análisis.

El lavado de los reactores consiste en un primer enjuague con agua y luego con agua Milli-Q, posteriormente se secan y se les añaden 2,5 mL de HNO₃ 65% y se introducen en la estufa a 90°C, el primer día boca arriba y el segundo día boca abajo (asegurar el lavado de la tapa del reactor).

V.5.3. Comparativa de ambos métodos: ventajas e inconvenientes

A continuación y en base a la experiencia adquirida en este trabajo se indican las principales ventajas e inconvenientes de ambos métodos.

MICROONDAS

Ventajas:

- Menor posibilidad de contaminar la muestra al trabajar con reactores cerrados y también mayor seguridad para el operario en cuanto a evolución de vapores
- No es un método muy laborioso

Inconvenientes:

- Puede generarse sobrepresión y deformarse los vasos de los reactores si se trabaja a $T > 180^{\circ}\text{C}$ o si no se espera un tiempo considerable de 45 min entre la adición de cada ácido de digestión
- Uso de reactivos oxidantes
- Método con elevados tiempos muertos (referido a la espera de los 45 min tanto al digerir muestras como en los lavados)
- La parte más laboriosa son las filtraciones, sobre todo al digerir material pulverizado (se forman pastas que obturan el filtro). En este método no se digieren los filtros

ESTUFA

Ventajas:

- Pueden digerirse más muestras a la vez en función del tamaño de la placa calefactora (unos 16 reactores en la empleada en este estudio)
- Empleo de T más bajas con la consiguiente disminución del riesgo de sobrepresión en los reactores por evolución de gases. Sin embargo, es en la etapa posterior de evaporación (en la placa, sistema abierto) donde se hace necesario el uso de protectores faciales y visuales
- Empleo de HClO_4 de gran poder oxidante una vez destruida la mayor parte de la materia orgánica
- No es necesario filtrar. El $\text{HF}_{(\text{ac})}$ y el HNO_3 destruyen por completo los filtros

Inconvenientes:

- Uso de reactivos de gran poder oxidante. Es necesario trabajar con material de plástico en presencia de HF
- Lo más laborioso y lento es el proceso de evaporación en la placa calefactora para llegar a sequedad (más de 1h), aunque en contraste cabe señalar que en tan solo una sesión de laboratorio tienes más muestras procesadas
- Necesidad de disponer de un operario vigilando las evaporaciones para ir añadiendo los reactivos

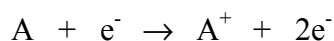
V.6 TÉCNICA ANALÍTICA DE DETERMINACIÓN. CONDICIONES DE MEDIDA

La determinación analítica del contenido en Ni, As, Cd y Pb en las muestras y en el material de referencia se realizó mediante ICP-MS en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña (Campus de Elviña).

La muestra se introduce en el ICP en forma de disolución y es convertida en un aerosol mediante un nebulizador neumático, las gotas resultantes pasan a través de una cámara de spray y de ahí al tubo inyector de la antorcha de cuarzo y, finalmente, al canal del ICP. La eficacia de introducción de la muestra en ICP-MS oscila habitualmente entre el 1 y el 15%.

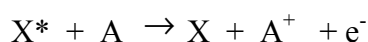
La temperatura de operación del ICP oscila entre 5000 y 10000K, esto provoca la desolvatación y atomización térmica de los analitos introducidos en la parte central del plasma. A continuación la ionización puede ocurrir por varios procesos:

- Ionización térmica: es inducida por las colisiones entre iones, átomos y electrones libres en el plasma. Si los electrones absorben suficiente energía, igual a la primera energía de ionización, pueden escapar del átomo dando lugar a la formación de un ión. Este es el principal mecanismo de formación de iones en ICP.

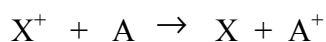


La energía requerida para la ionización procede de la agitación térmica de las partículas.

- Ionización Penning: está causada por colisiones (intercambio de carga) entre las especies metaestables gaseosas del plasma con los átomos del analito:



- Ionización por transferencia de carga: se produce por la transferencia de carga entre una especie iónica y un ión del analito:



Para que la ionización Penning y por transferencia de carga se produzcan de forma efectiva, la energía de las especies colisionantes tiene que ser similar a la energía de ionización del analito.

Para el análisis mediante ICP-MS los iones son físicamente extraídos del plasma para ser llevados al espectrómetro de masas, que se encuentra a una presión extremadamente baja, por lo que la interfase de muestreo debe estar en contacto directo con el plasma. El problema de extraer iones de un plasma muy caliente a presión atmosférica en introducirlos en un espectrómetro a una presión de aproximadamente 10^{-9} atm se solucionan haciendo uso de una serie de cámaras de vacío cuyas presiones van

disminuyendo sucesivamente antes de llegar al detector. El plasma está alineado con el extremo de un cono de muestreo refrigerado con agua (generalmente de Ni o Cu), que tiene un orificio de aproximadamente 1 mm. La presión detrás del cono de muestreo es bastante baja (2×10^{-3} atm), de forma que los gases del plasma junto con los analitos se expanden a través del orificio de muestreo formando una onda de choque. La expansión se produce sin cambios en la entropía y es adiabática (no hay transferencia de energía), resultando una expansión supersónica acompañada por una caída de la temperatura.

El análisis de masas consiste en la separación de los iones en función de su relación masa/carga (m/z). Los tipos más habituales de espectrómetros de masas empleados en ICP-MS son el cuadrupolo, el sector magnético, el de doble enfoque de sector magnético/electrostático y el de tiempo de vuelo (TOF).

El espectro de masas que se obtiene es el registro del número relativo de iones de las diferentes relaciones m/z . Las principales ventajas del ICP-MS son sus bajos límites de detección (LDD) debidos a la elevada sensibilidad de la técnica y las bajas señales de fondo que se obtienen; los espectros de masas son más sencillos que en ICP óptico, acepta casi cualquier tipo de muestra, los rangos lineales son muy amplios y proporciona información isotópica. Sin embargo el ICP-MS sufre también varios tipos de interferencias.

Las interferencias espectrales surgen cuando especies interferentes presentan la misma relación m/z que el analito de interés; pueden ser el isótopo de otro elemento o bien un ión molecular formado entre los elementos de la matriz, los gases del plasma, agua y/o gases atmosféricos. Los iones moleculares son más difíciles de corregir debido a que dependen de la naturaleza de la matriz. Muchas de estas interferencias pueden evitarse seleccionando un isótopo alternativo, aunque esto puede suponer la pérdida de sensibilidad. Si esto no es posible, un recurso es separar el analito de la matriz antes del análisis (por extracción química o cromatografía) o bien usar un espectrómetro de sector magnético que tenga la resolución suficiente como para separar al analito del interferente.

Las interferencias no espectroscópicas pueden estar ocasionadas por la matriz de la muestra y pueden causar un aparente aumento o disminución de la señal del analito en presencia de elevadas concentraciones de matriz. Los iones positivos del analito son repelidos del haz por la elevada carga positiva de los iones de la matriz, siendo los iones de menor masa más afectados que los más pesados. Tales interferencias se compensan habitualmente empleando un patrón interno o bien separando el analito de la matriz antes del análisis. Otra alternativa consiste en diluir suficientemente la muestra hasta que la interferencia causada por la matriz resulte despreciable, lo cual es posible gracias a que el ICP-MS tiene unos límites de detección muy bajos.

Con respecto a las condiciones instrumentales de medida para ICP-MS, se resumen a continuación:

- Potencia radiofrecuencia :1400 W
- Velocidad bomba peristáltica: 3 rpm
- Retraso de estabilización: 35 s
- Número de replicados: 5
- Tipo de nebulizador: Bola de impacto
- Flujo gas nebulización: 0,85 L min⁻¹
- Flujo gas auxiliar: 0,8 L min⁻¹
- Flujo gas de enfriamiento: 14 L min⁻¹
- Alineación de la antorcha:
 - Posición horizontal: 177 mm
 - Posición vertical: 317 mm
 - Profundidad del muestreo: 210 mm
- Óptica
 - Extracción: -102
 - Lente 1: -11
 - Lente 2: -62
 - Focus: -7,8
 - D1: -55,7
 - D2: -140
 - Pole bias: -20
 - Hexapole bias: -17
 - CCT / mL min⁻¹:H₂/He: 5,85
 - Relación masa/carga: Ni60, As75, Cd11, Pb208.
 - Patrón interno: Sc45, Ge72, In115

La determinación de metales se realiza mediante ICP-MS cuadrupolar (Thermo Finnigan X series). Para minimizar la interferencia debida al Ar-Cl (m/z 75), se utiliza una celda de reacción/colisión (CCT). Como gas de reacción / colisión se utilizó una mezcla de hidrógeno y helio (5:85).

VI. RESULTADOS

VI. RESULTADOS

VI.1 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DEL MÉTODO DE ICP-MS

VI.1.1 Límites de detección y cuantificación instrumentales

En términos generales, el límite de detección (LDD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (Y) significativamente diferente de la señal del “blanco” o “ruido de fondo”. No obstante, a efectos prácticos se define el límite de detección como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, Y_b , más tres veces la desviación estándar del blanco, S_b (Miller y Miller, 2002):

$$Y - Y_b = 3 \times S_b$$

El límite de cuantificación (LDC) es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, a diferencia de la detección cualitativa. Así, se define el límite de cuantificación como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, Y_b , más diez veces la desviación estándar del blanco, S_b :

$$Y - Y_b = 10 \times S_b$$

Las definiciones anteriores sirven para calcular los límites tanto de detección como de cuantificación instrumentales (Tabla 10), pues tienen en consideración tanto el valor medio como la desviación estándar del blanco de calibrado (la señal que proporciona la disolución que no contiene patrón, es decir, el punto cero del calibrado, que solamente contiene, en este caso, agua, al tratarse de patrones acuosos).

Tabla 10. Límites de detección y cuantificación instrumentales (n=3)

Elemento	LDD ($\mu\text{g/L}$)	LDC ($\mu\text{g/L}$)
As	0,18	0,22
Cd	0,02	0,05
Pb	0,2	0,23
Ni	0,14	0,15

VI.1.2 Rango lineal

Para realizar la determinación por ICP-MS se preparan disoluciones patrón acuosas de los cuatro metales objeto de estudio: As, Cd, Pb y Ni, en el rango 0-2000 $\mu\text{g/L}$, utilizando como patrones internos Sc45, Ge72, e In115 (este último tanto para los patrones de Cd como de Pb) respectivamente, que se añaden en una concentración final de 5 $\mu\text{g/L}$. Un patrón interno se añade en cantidad constante a todas las muestras, blancos y patrones de calibración al efectuar su análisis y para la calibración se representan las gráficas del cociente de la señal del analito entre la señal del patrón interno en función de la concentración del analito en los patrones (calibración frente a patrón interno).

Con el uso del patrón interno (PI) pueden compensarse varios tipos de errores, tanto aleatorios como sistemáticos. Por consiguiente, si el analito y las señales del patrón interno responden en forma proporcional a las fluctuaciones aleatorias instrumentales y del método el cociente de estas señales es independiente de dichas fluctuaciones. La principal dificultad al aplicar este método es hallar la sustancia adecuada que sirva como patrón interno.

El PI debe proporcionar una señal que sea similar a la señal del analito, pero suficientemente distinta de modo que el instrumento distinga entre las dos. Se tiene que saber que el PI está ausente en la matriz de la muestra de modo que la única fuente del patrón es la cantidad que se añade (Miller y Miller, 2002).

Las masas atómicas de los distintos elementos elegidas para la cuantificación son As75, Cd111, Pb208 y Ni60. En estas condiciones se obtienen relaciones lineales en todo el rango de concentraciones. El rango de concentraciones del calibrado es tan amplio a fin de garantizar que la concentración del analito requerida en cada caso y en cada muestra se encuentre dentro del rango lineal de dicho calibrado y, por tanto, pueda cuantificarse.

Las rectas obtenidas con sus ecuaciones se indican en la Figura 19.

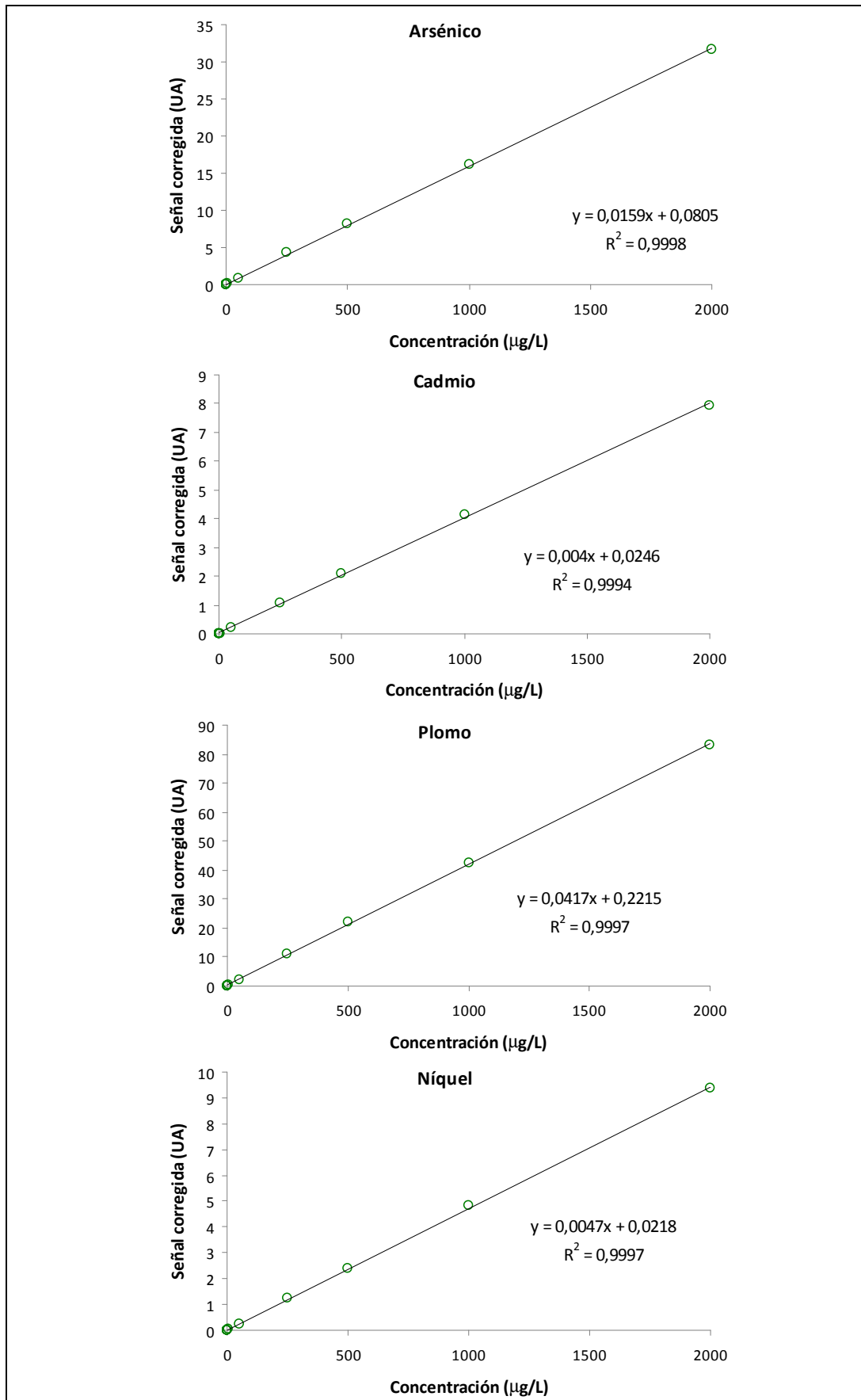


Figura 19. Rectas de calibrado para As, Cd, Pb y Ni

Además se han calculado los errores asociados a la pendiente y a la ordenada en el origen mediante las expresiones que se indican a continuación (Tabla 11).

En primer lugar se calcula el estadístico $S_{y/x}$, que estima los errores aleatorios en la dirección y:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

siendo \hat{y}_i los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondientes a los valores individuales de x, es decir, los valores de y “ajustados”. El valor de \hat{y}_i para un valor de x dado se calcula rápidamente a partir de la ecuación de regresión.

A continuación se calculan las desviaciones estándar de la pendiente, S_b , y de la ordenada en el origen, S_a . Éstas vienen dadas por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Siendo x_i los valores individuales de x y \bar{x} el valor medio de los mismos. Los valores de S_b y S_a se utilizan para estimar los intervalos de confianza de la pendiente y la ordenada en el origen. Así, los límites de confianza de la pendiente vienen dados por $b \pm t_{(n-2)} \cdot S_b$, donde el estadístico t se utiliza para un nivel de confianza del 95% y (n-2) son los grados de libertad. Similarmente los límites de confianza para la ordenada en el origen vienen dados por $a \pm t_{(n-2)} \cdot S_a$.

Tabla 11. Ecuaciones de las rectas de calibrado con los estadísticos del ajuste

Elemento	Recta de calibrado ($y=a + bx$)		r^2
	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	
As	$0,0805 \pm 0,131$	$0,0159 \pm 1,88510^{-4}$	0,9998
Cd	$0,0246 \pm 0,0501$	$0,004 \pm 7,2210^{-5}$	0,9994
Pb	$0,2215 \pm 0,370$	$0,0417 \pm 5,3210^{-4}$	0,9997
Ni	$0,0218 \pm 0,0419$	$0,0047 \pm 6,03210^{-5}$	0,9997

VI.1.3 Precisión de la medida instrumental

La precisión de los datos obtenidos se evalúa teniendo en cuenta la repetibilidad de la medida, es decir, la dispersión de varias medidas realizadas en las mismas condiciones a partir de una alícuota de muestra. Para ello, se calcula la desviación estándar (S) y la desviación estándar relativa (DER) según las siguientes expresiones:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{DER} = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

donde x_i son los distintos valores considerados, \bar{x} es la media de dichos valores y n es el número de réplicas.

A continuación, en la Tabla 12 y teniendo en cuenta las expresiones anteriores, se presenta la precisión instrumental estudiando la repetibilidad de la medida para disoluciones patrón de los cuatro elementos a las concentraciones de 0,25; 250 y 2000 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 12. Precisión de la medida instrumental para As, Cd, Pb y Ni expresada en DER (n=3)

Elemento	PATRÓN		
	0,25 $\mu\text{g/L}$	250 $\mu\text{g/L}$	2000 $\mu\text{g/L}$
As	6,5	1,2	0,8
Cd	14,3	0,2	0,3
Pb	1,9	0,6	1,4
Ni	4,6	0,7	0,7

Se observa que la repetibilidad de la medida alcanzada para todos los elementos es satisfactoria ($\text{DER} < 7\%$, con un promedio del 3%, excepto para el Cd), siendo el patrón de menor concentración el que presenta las DER más elevadas, tal y como era de esperar, por estar próximo al límite de detección.

VI.2 MÉTODOS DE DIGESTIÓN

En este apartado se indican los parámetros de calidad analítica para los dos métodos de digestión, objeto de estudio: en estufa y por radiación de microondas para finalmente establecer una comparación entre ambos y seleccionar el más adecuado para el análisis de las muestras de particulado atmosférico.

VI.2.1 Exactitud

La exactitud de los métodos de digestión se evalúa mediante el análisis de los materiales de referencia que se indican a continuación con los métodos de digestión

objeto de estudio y bajo las condiciones de medida de ICP-MS indicadas en el apartado V.6 de la parte experimental:

- Material de referencia certificado del NIST (*Nacional Institute of Standards and Technology*): el SRM *Urban Particulate Matter* 1648a.
- Material de referencia interlaboratorio suministrado por el departamento de *Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya* para la participación de un estudio de intercomparación.

En la presente Memoria, se aplica el término “exactitud” con su definición más clásica y que corresponde con la denominada “veracidad”. Así, se entiende por exactitud el grado de concordancia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor aceptado como verdadero (Miller y Miller, 2002).

La exactitud del método se evalúa mediante el estudio de las recuperaciones analíticas. Una vez analizado el contenido de cada metal en el extracto obtenido de los materiales de referencia, tras someterlos a ambos procesos de digestión, se calculan los correspondientes porcentajes de recuperación empleando la siguiente expresión, donde la concentración del numerador se refiere a la obtenida tras todo el proceso experimental y la del denominador se refiere a la concentración certificada para el analito en cuestión. A la señal obtenida se le restó el blanco de reactivos, que consistió en hacer el proceso de digestión en las mismas condiciones pero sin muestra, es decir, solamente con los ácidos utilizados para la misma.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{[\] \text{ obtenida}}{[\] \text{ real}} \cdot 100$$

Además se calculan los correspondientes intervalos de confianza, es decir, los intervalos dentro de los cuales se puede suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero. El término “confianza” implica que podemos afirmar con un grado de confianza dado, es decir, con una cierta probabilidad, que el intervalo de confianza sí incluye al valor verdadero. El tamaño del intervalo de confianza dependerá obviamente de la certeza que queramos tener de que se incluya el valor verdadero: cuanto más grande sea la certeza, más grande será el intervalo requerido. Así pues, el cálculo de los intervalos de confianza (IC) se realiza a través de la siguiente expresión:

$$\bar{x} \pm t \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Siendo \bar{x} el valor medio de concentración de las dos réplicas (cada réplica fue medida por triplicado y por tanto será el valor medio de 6 medidas) analizadas para cada uno de los métodos y para cada metal; t es el parámetro estadístico que dependerá del nivel de confianza requerido (en este caso se emplea el 95%) y del número de muestras

analizadas (se toma el valor de t para $n-1$); S es la desviación estándar de las medidas y n es el número de muestras.

El SRM 1648a es un material de referencia recogido en un área urbana y que está especialmente recomendado como material de control en la evaluación de métodos empleados en análisis inorgánicos de material particulado atmosférico con matrices similares a las objeto de este estudio que pertenecen en su mayoría a ambientes urbanos. Una unidad de SRM 1648a, consiste en un bote de 2g de material particulado atmosférico. Aún así, dicho material, como ocurre en la mayor parte de las situaciones reales, no es ideal puesto que:

- No contiene el substrato del soporte (filtro de fibra de cuarzo).
- Se han de tomar cantidades relativamente grandes ($\sim 100\text{mg}$) para evitar problemas de heterogeneidad aparente o errores al pesar cantidades muy inferiores, con lo implica la necesidad de realizar diluciones importantes (en este caso como se verá en los párrafos siguientes se han utilizado cantidades muy inferiores a la recomendada puesto que la cantidad de SRM del que se disponía era limitada).
- Las ratios entre elementos difieren de aquellas encontradas en las muestras reales.

Para el proceso anterior se hicieron tres réplicas del SRM para cada método procurando que la cantidad pesada fuese aproximadamente similar: $\sim 0,0500\text{ g}$. Toda ellas precisaron de una dilución 1:50.

A continuación en la Tabla 13 se presentan los valores de concentración certificados, los valores obtenidos por los dos métodos de digestión y el tanto por ciento de recuperación analítica para cada uno de los elementos considerados.

Las recuperaciones analíticas obtenidas son satisfactorias, entre el 85 y el 98%, además los DER oscilan entre el 6,2 y el 8,8% para Pb y Ni respectivamente.

Además es recomendable comprobar si cada intervalo de confianza asignado a cada valor se solapa o directamente engloba al intervalo del material de referencia certificado. Teniendo así, otra forma de comprobar la exactitud de los métodos.

Se comprueba, por tanto, que para los cuatro metales los valores obtenidos con el método de la estufa poseen intervalos de confianza experimentales que se solapan ligeramente con el del SRM 1648a como es el caso del As, otros que se solapan satisfactoriamente como el Cd y el Ni y el caso del Pb que queda ligeramente por debajo del rango establecido en el material certificado. Sin embargo, no ocurre lo mismo para la digestión por microondas en la que no hay solapamiento en ningún caso, excepto para el As.

Tabla 13. Estudio de la exactitud con el material de referencia certificado SRM 1648a (n=10)

Elemento	Valor certificado ± incertidumbre* (µg/g)	ESTUFA		MICROONDAS	
		Valor obtenido ± IC**(µg/g)	R(%)	Valor obtenido ± IC** (µg/g)	R(%)
As	115,5±3,9	108,90±3,834	94,3	106,33±4,239	92,1
Cd	73,7±2,3	71,39±2,82	96,9	63,30±1,930	85,9
Pb	6550±330	6004,6±168,35	91,7	5724,98±162,84	87,4
Ni	81,1±6,8	79,46±2,650	98,0	66,61±2,635	82,1

* incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k=2$ a un 95% de confianza

**IC= intervalo de confianza

El grupo de investigación de Química Analítica había participado con anterioridad en un ejercicio de intercomparación acerca de los niveles de As, Cd, Pb y Ni en material particulado atmosférico. El material fue preparado por el departamento de *Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya* y consistió en muestras reales de filtros de fibra de cuarzo procedentes del muestreo de la fracción PM₁₀ del material particulado en distintas estaciones de captación integradas en la red de Cataluña.

Dadas las características de este material (muestras reales con soporte de filtro de cuarzo) se consideraron óptimas para la evaluación de la veracidad de los métodos de digestión. Son tres lotes: 090608, 090610 y 061214 (Figura 20) en los que se agruparon muestras de procedencias que acostumbran presentar valores de arsénico un poco más elevados de lo habitual, ya que éste es un elemento que habitualmente se encuentra en concentraciones muy bajas.

Los distintos filtros con material particulado fueron finamente triturados en un molinillo de gran capacidad, de ahí que a la hora de filtrar tras la digestión por microondas se obturasen los filtros y fuese más complicado de llevar a cabo esta operación, así como también más complicado garantizar el completo lavado de la pasta formada en el filtro (citado en apartado V.5.3 en inconvenientes de la digestión por microondas).



Figura 20. Tubos de polipropileno de 25 mL de capacidad donde se guardaron los materiales de referencia interlaboratorio almacenados en ausencia luz

En las siguientes Tablas 14 a 16, se muestran los valores validados por los laboratorios participantes en el ejercicio interlaboratorio (un total de 27) para cada elemento metálico de cada lote junto con los obtenidos por cada uno de los métodos aplicados en el presente Trabajo. Para la digestión de este material, se pesaron cantidades $\sim 0,1600$ g y al igual que para el SRM1648a los extractos digeridos se diluyeron antes de su medida por ICP-MS.

Tabla 14. Valores validados y valores obtenidos por el método de microondas y estufa para el material del ejercicio de intercomparación lote 090608 (n=8)

Elemento	Valor validado \pm IC ($\mu\text{g/g}$)	Valor obtenido \pm IC ($\mu\text{g/g}$)			
		ESTUFA	%R	MICROONDAS	%R
As	$1,95 \pm 1,29 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \pm 0,36$	103	$1,61 \pm 0,31$	82,6
Cd	$0,26 \pm 3,71 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \pm 0,0059$	96,7	$0,207 \pm 0,016$	79,5
Pb	$13,3 \pm 1,09$	$14,39 \pm 0,38$	108	$11,306 \pm 1,06$	85,0
Ni	$4,73 \pm 4,96 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \pm 0,30$	121	$4,37 \pm 0,39$	92,4

Tabla 15. Valores validados y valores obtenidos por el método de microondas y estufa para el material del ejercicio de intercomparación lote 090610 (n=6).

Elemento	Valor validado \pm IC ($\mu\text{g/g}$)	Valor obtenido \pm IC ($\mu\text{g/g}$)			
		ESTUFA	%R	MICROONDAS	%R
As	$1,06 \pm 1,20 \cdot 10^{-1}$	$0,87 \pm 0,15$	83,6	$0,854 \pm 0,06$	80,5
Cd	$0,47 \pm 3,71 \cdot 10^{-2}$	$0,47 \pm 0,048$	99,7	$0,401 \pm 0,022$	85,2
Pb	$11,82 \pm 9,00 \cdot 10^{-1}$	$14,39 \pm 0,38$	112	$11,743 \pm 0,21$	99,3
Ni	$4,57 \pm 5,15 \cdot 10^{-1}$	$6,38 \pm 0,36$	139	$3,939 \pm 0,28$	86,2

Tabla 16. Valores validados y valores obtenidos por el método de microondas y estufa para el material del ejercicio de intercomparación lote 061214 (n=6).

Elemento	Valor validado \pm IC ($\mu\text{g/g}$)	Valor obtenido \pm IC ($\mu\text{g/g}$)			
		ESTUFA	%R	MICROONDAS	%R
As	$0,62 \pm 8,46 \cdot 10^{-1}$	$0,66 \pm 0,08$	107	$0,557 \pm 0,08$	89,8
Cd	$0,33 \pm 2,06 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \pm 0,02$	104	$0,282 \pm 0,015$	85,5
Pb	$19,6 \pm 9,17 \cdot 10^{-1}$	$19,37 \pm 0,57$	98,8	$19,287 \pm 0,61$	98,4
Ni	$4,40 \pm 2,38 \cdot 10^{-1}$	$4,97 \pm 0,26$	113	$3,784 \pm 0,25$	86,0

Los porcentajes de recuperación para todos los elementos oscilan entre el 96,7-120,5% (estufa) y 79,5-92,4% (microondas) para el lote 090608; entre el 83,7-139% (estufa) y 80,5-99,3% (microondas) para el lote 090610 y entre el 98,9-113% (estufa) y 85,5-98,4% (microondas) para el lote 061214.

VI.2.2 Precisión

Para calcular la repetibilidad de los métodos de digestión se han analizado 4 réplicas en el mismo día de los materiales de referencia y de una muestra con los dos procedimientos. En las tablas 17 y 18 se indican las precisiones en términos de desviación estándar relativa para el método de estufa y para el de microondas, respectivamente.

Tabla 17. Estudio de la precisión (DER) del método de digestión en estufa (n=4)

Elemento	SRM1648a	090608	090610	061214	MUESTRA
As	7,8	10	9,3	4,9	8,3
Cd	8,7	4,0	12	8,2	8,6
Pb	6,2	4,3	1,0	4,9	8,9
Ni	7,4	8,6	6,1	8,7	10

Tabla 18. Estudio de la precisión (DER) del método de digestión en microondas (n=4)

Elemento	SRM1648a	090608	090610	061214	MUESTRA
As	8,8	5,7	12,8	5,3	9,7
Cd	6,7	12,9	9,5	9,1	10
Pb	6,3	10,6	3,1	5,4	7,9
Ni	8,7	10,5	12,1	11,1	15

En el caso del método por estufa, se observa que el valor de la desviación estándar relativa oscila entre 1 y 10,%, con un valor promedio de DER < 7%. Para el método con microondas, se observa que el valor de la desviación estándar relativa oscila entre 3,1 y 12,9%, con un valor promedio de DER < 9%.

VI.2.3. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección se calculan según las ecuaciones indicadas en el apartado VI.1.1 Límites de detección y cuantificación instrumentales. Basta con sustituir el blanco de calibrado por el blanco de procedimiento y de igual modo la desviación estándar, asociada al mismo (Tablas 19 y 20).

- Para los materiales de referencia, la señal del blanco se corresponde a los blancos de reactivos (digestión sin muestra, solamente con los reactivos empleados para cada método de digestión).
- Para las muestras de particulado atmosférico, la señal del blanco procede de la digestión de un filtro en blanco utilizado como soporte para el muestreo, para cada uno de los métodos de digestión.

Tabla 19. Límites de detección del método de digestión en estufa (n=3)

Elemento	SRM1648a	090608-090610-061214	MUESTRA
	$\mu\text{g/g}$		(ng/m^3)
As	4,70	1,51	0,39
Cd	0,11	0,04	0,23
Pb	1,61	0,52	2,18
Ni	1,74	1,74	3,34

Tabla 20. Límites de detección del método de digestión en microondas (n=3)

Elemento	SRM1648a	090608-090610-061214	MUESTRA
	$\mu\text{g/g}$		(ng/m^3)
As	4,48	1,44	0,11
Cd	0,11	0,03	0,01
Pb	2,42	0,78	4,61
Ni	1,67	1,67	1,04

Como se puede observar los límites de detección son satisfactorios para todos los elementos.

VI.3 COMPARACIÓN DE MÉTODOS

Para facilitar el análisis de los datos, a menudo se utilizan métodos gráficos simples entre los cuales están los diagramas de caja o de Box-Whisker. Los valores máximo y mínimo, los cuartiles inferior y superior (percentil 25 y 75 respectivamente) y la mediana (percentil 50) se representan en una caja rectangular alineada verticalmente. La caja se extiende del cuartil inferior al superior, y es atravesada de un lado a otro por la mediana. A partir de los extremos de la caja se extienden líneas (llamadas comúnmente “bigotes”) hasta los valores máximo y mínimo. Si un dato dista del cuartil más cercano en más de 1,5 y de 3 veces el intervalo intercuartílico se representa separado de los bigotes.

En las figura 21 a 24 se muestran los gráficos para los materiales de referencia empleados y para los dos métodos de digestión aplicados.

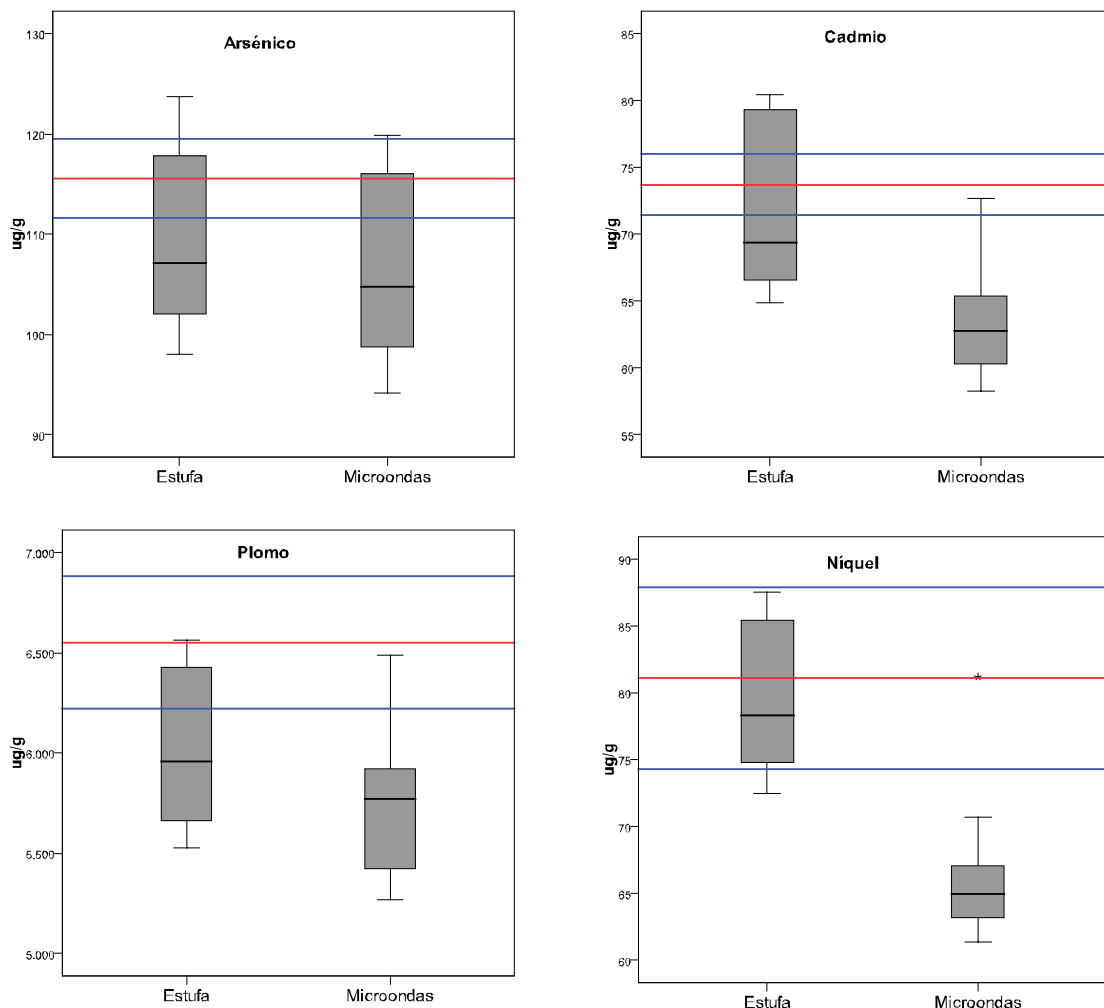


Figura 21. Diagramas de Box-Whisker de los valores obtenidos de As, Cd, Pb y Ni para el material de SRM1648a. Líneas: roja(valor certificado) y azules (incertidumbre asociada).

* Casos con valores superiores a 3 longitudes de caja desde el borde superior o inferior de la caja. La longitud de la caja es la amplitud intercuartil

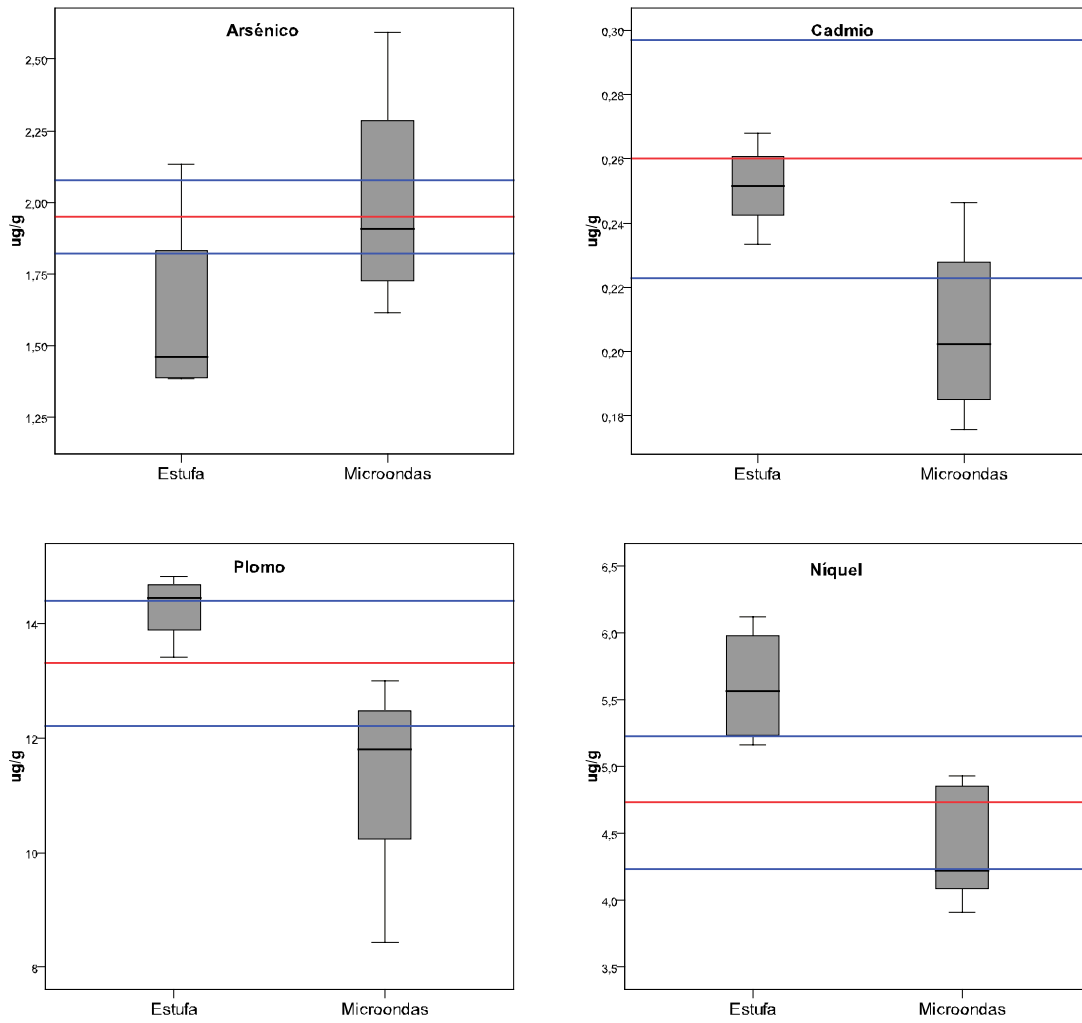


Figura 22. Diagramas de Box-Whisker de los valores obtenidos de As, Cd, Pb y Ni para el material de 90608. Líneas: roja(valor certificado) y azules (incertidumbre asociada)

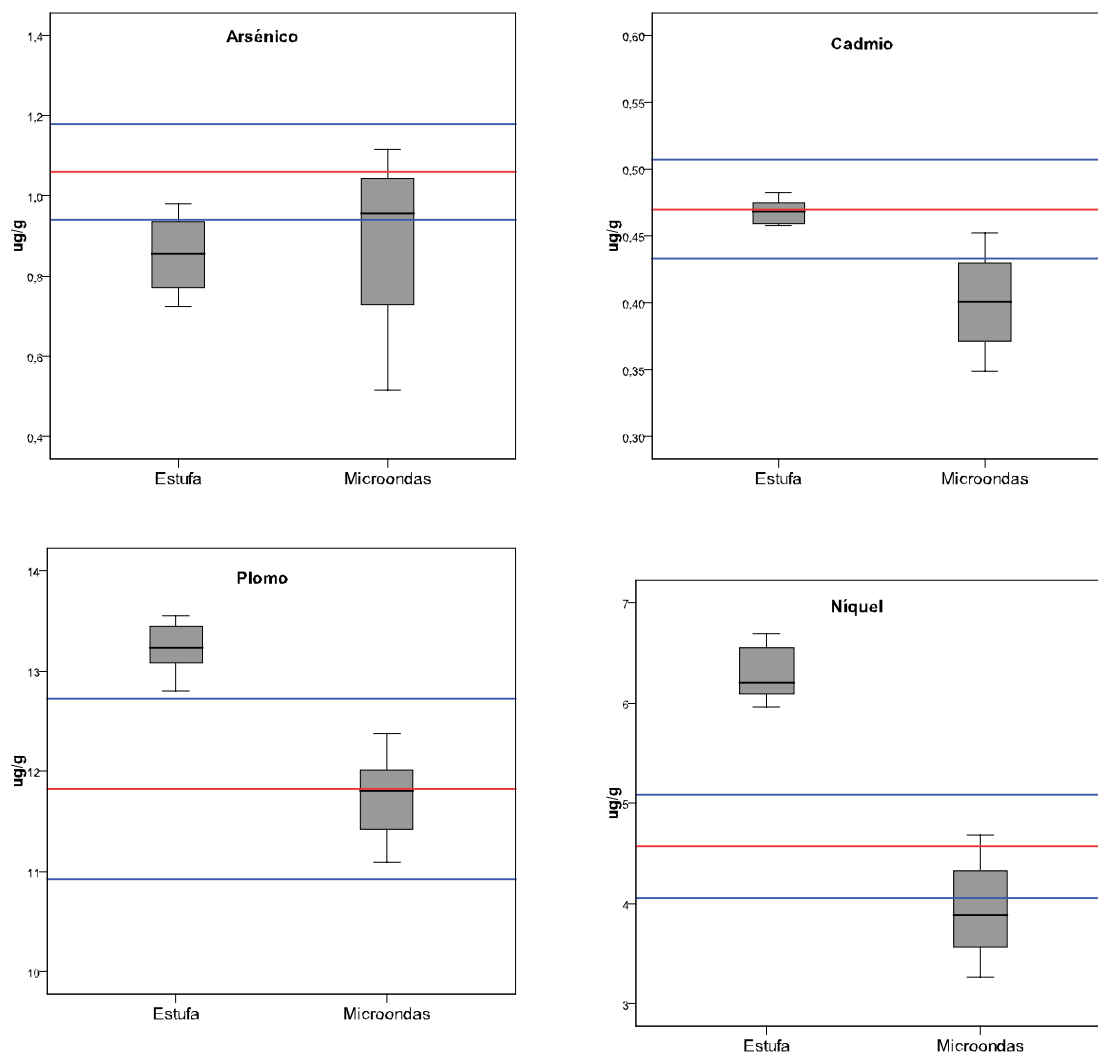


Figura 23. Diagramas de Box-Whisker de los valores obtenidos de As, Cd, Pb y Ni para el material de 90610. Líneas: roja(valor certificado) y azules (incertidumbre asociada)

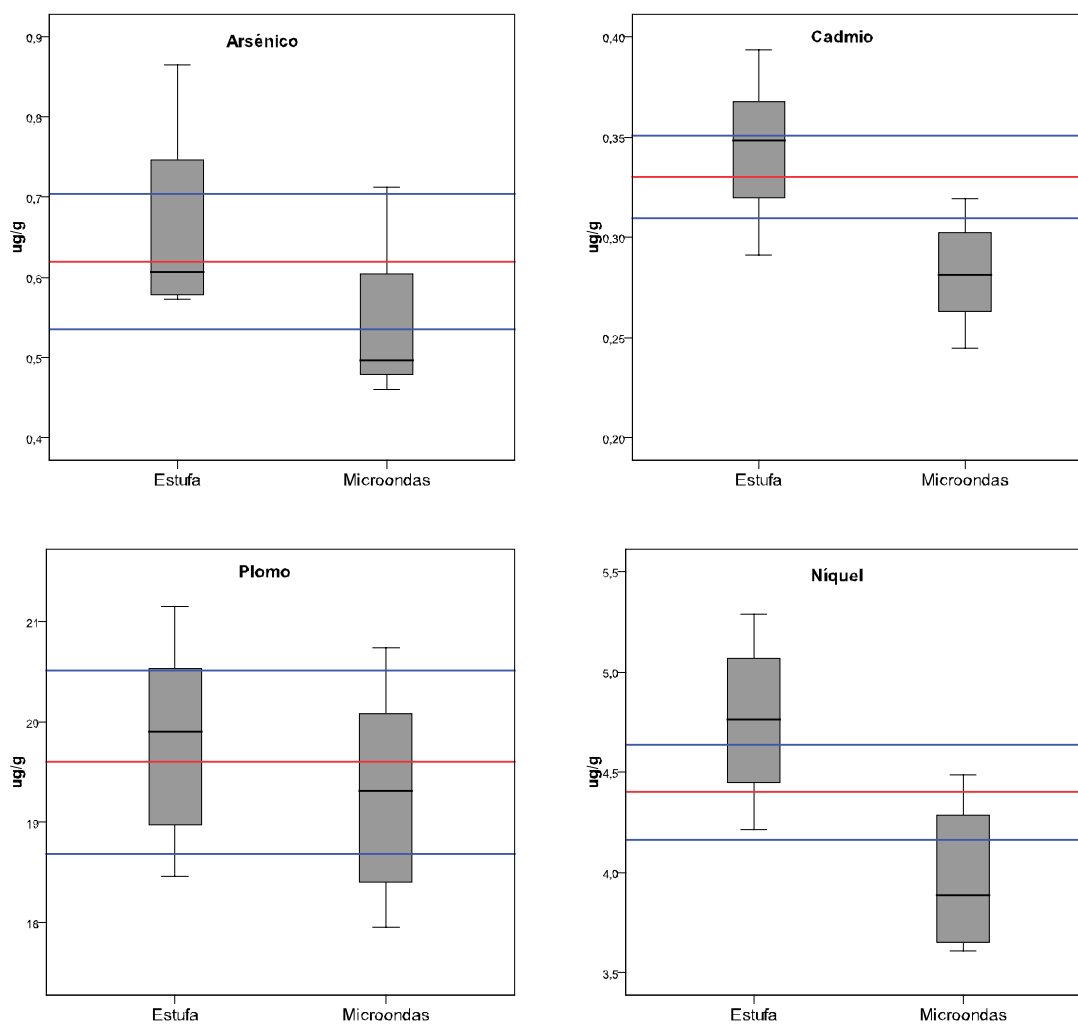


Figura 24. Diagramas de Box-Whisker de los valores obtenidos de As, Cd, Pb y Ni para el material de 61214. Líneas: roja(valor certificado) y azules (incertidumbre asociada)

Teniendo en cuenta los gráficos anteriores puede concluirse que el método de digestión por estufa presenta una mejor exactitud que el de digestión por microondas (solamente exacto en el caso del As) en las condiciones experimentales en que fueron llevados a cabo cada uno de ellos, para el SRM1648a. Sin embargo en los lotes del ejercicio intercomparación hay más variabilidad, lo que sugiere una posible influencia del soporte en el que se recoge la muestra, que no se ha podido evaluar al no disponer del filtro en blanco. También cabe señalar que si los valores determinados por el método de microondas están por debajo del valor real, esto es debido a una digestión de la muestra ineficaz, esto es, que la cantidad de Ni, Cd y Pb que había en las muestras de particulado atmosférico no fue totalmente extraída de los filtros en las condiciones de presión y temperatura en las que fueron digeridas. La explicación puede ser la modificación realizada de las condiciones de digestión que aconsejaba la Norma UNE-EN 14902: 2006.

VI.4 APLICACIÓN A MUESTRAS DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Como ya se comentó en el apartado V.1 de Toma de muestra y conservación, el número de muestras recogidas ha sido de siete. Tres de ellas pertenecientes a un ambiente suburbano y las otras cuatro pertenecientes a un ambiente urbano (una de estas cuatro proveniente de un punto de la ciudad con alta densidad de tráfico rodado y las otras tres, de un punto con menor afluencia de vehículos). Las muestras se han tomado con sistemas de muestreo discontinuos (descritos en el capítulo III) durante un período de tiempo de 24h por lo que sólo se pueden conocer datos medios dentro de ese intervalo temporal y no determinar picos de mayor nivel de concentración a lo largo del día que pudiesen relacionarse a mayor tránsito de vehículos en hora punta, funcionamiento a pleno rendimiento de fábricas, etc.

Como también se ha comentado en anteriores capítulos, en los sistemas de muestreo discontinuos, la concentración de material particulado atmosférico se determina por la diferencia de pesada del filtro antes y después del muestreo teniendo en cuenta que deben acondicionarse durante 48 horas a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $50 \pm 5\%$ antes de la pesada.

Siguiendo los requisitos de las Normas UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006, los filtros de fibra de cuarzo se acondicionan durante 48 horas antes de la pesada y previamente al muestreo, a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ humedad relativa. Operación que se repite cuando las muestras llegan al laboratorio y antes de su pesada. En las figuras 25 y 26 se indican los registros tanto de humedad relativa como de temperatura de la sala de balanzas, observando el cumplimiento de la normativa.

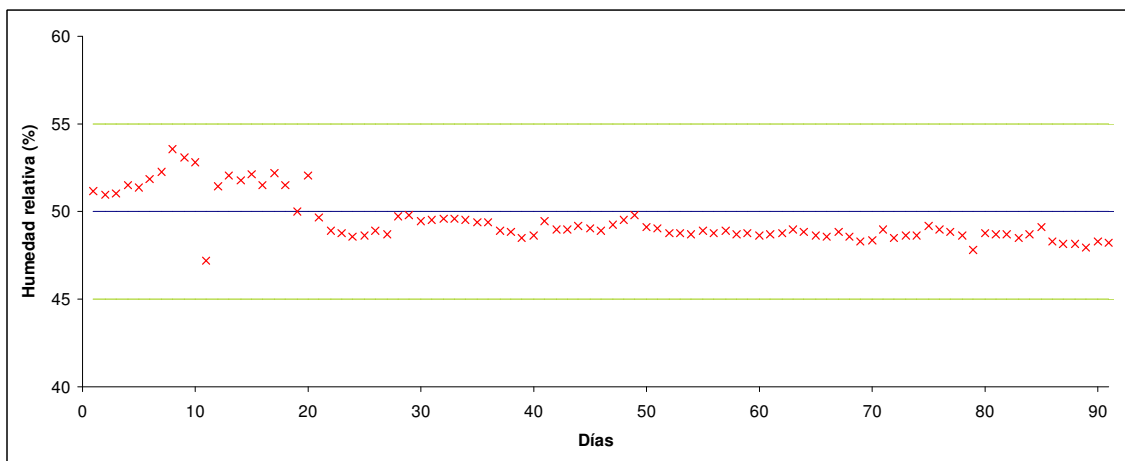


Figura 25. Carta de control del % de humedad relativa en la sala de balanzas.

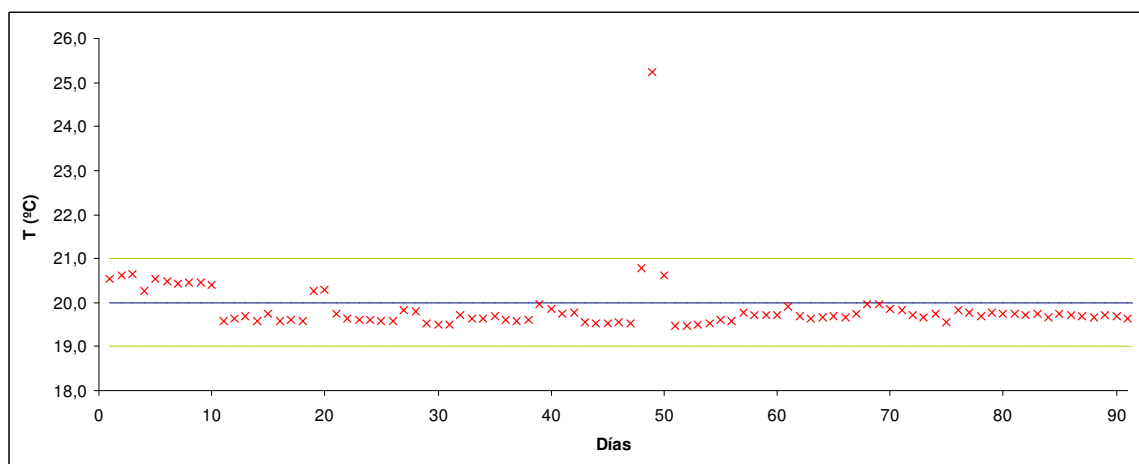


Figura 26. Carta de control de la temperatura (°C) en la sala de balanzas.

A continuación en la Tabla 21 se detalla toda la información relevante acerca de las muestras para el posterior cálculo de las concentraciones de los elementos metálicos en las mismas. Además en la figura 27 se indica el contenido de PM en cada uno de los puntos de muestreo, observando que 3 de las muestras de PM_{2,5} superan el valor objetivo anual de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e incluso el valor límite diario de PM₁₀. Esto datos son valores “atípicos” para el punto de muestreo y se debieron a operaciones de mantenimiento de zonas ajardinadas con cortacésped, por lo que puede considerarse ésta como la fuente de la materia particulada de este tamaño granulométrico.

Tabla 21. Características de las muestras de particulado atmosférico.

Código de muestra	Peso de partículas (μg)	Volumen muestreado (m^3)	Concentración de partículas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Área digerida (cm^2)	Área total del filtro (cm^2)
IUMA P 04 11	17560	747,592	23	15,71	153,94
IUMA P 07 11	11773	748,256	16	15,71	153,94
IUMA P 08 11	11094	750,724	15	15,71	153,94
AC 11 03	69900	743,985	94	15,71	153,94
AC 14 03	50900	744,002	68	15,71	153,94
AC 21 11	11825	197,221	60	15,71	153,94
SDAD10 12	27000	719,700	38	15,71	153,94

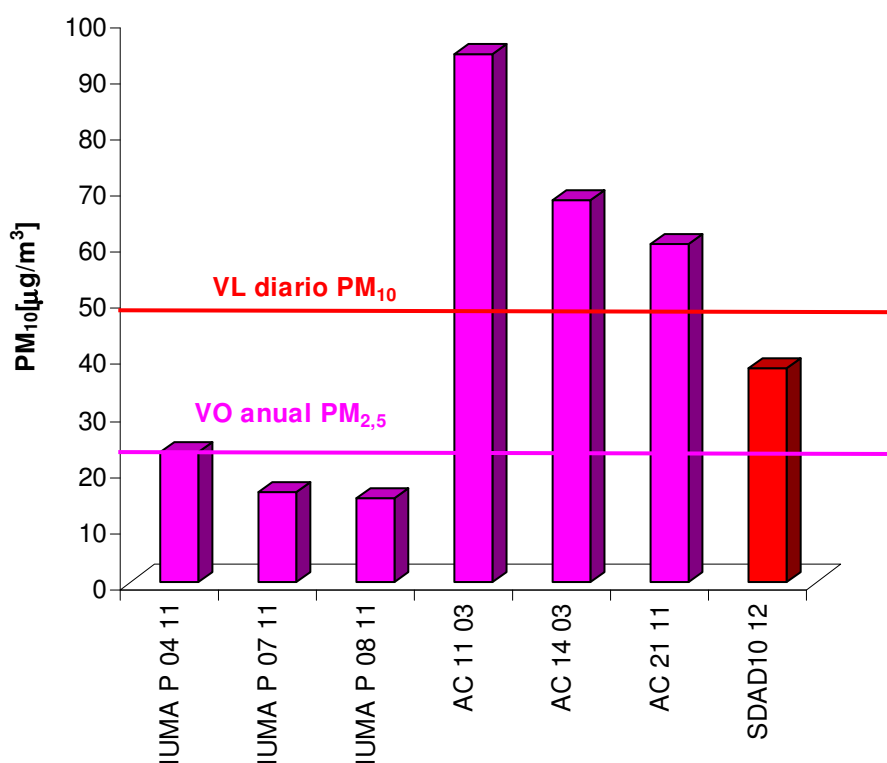


Figura 27. Concentración de PM en los puntos de muestreo (rosa=PM_{2,5} y rojo=PM₁₀).

Todas las muestras son, junto con los materiales de referencia (SRM y material del ejercicio interlaboratorio) y los blancos (tanto de reactivos como de filtro o procedimiento), digeridas empleando el método seleccionado. Para ello se tomaron dos réplicas de cada muestra (las condiciones experimentales y las mezclas de ácidos empleadas fueron descritas en el apartado V.5.2). El extracto digerido, se llevó a un volumen final de 25 mL antes de la medida por ICP-MS.

Una vez fueron analizadas por ICP-MS, seguidamente, a cada señal corregida se le restó el blanco de filtro o blanco de procedimiento (uno diferente para cada método) para no tener en cuenta la posible señal de fondo que proporcionase el filtro sin muestrear y los reactivos empleados en ambas digestiones. Para calcular la concentración de cada metal se interpoló este último valor de la señal (Señal corregida-Blanco de filtro) en la correspondiente recta de calibrado elaborada para cada metal (ver punto VI.2). Así se obtuvieron las concentraciones de los metales en µg/L teniendo en cuenta los 25 mL de volumen del que procedía cada extracto y la dilución realizada para obtener datos óptimos a la hora de medir. En este caso se diluyeron cinco veces los extractos procedentes de la estufa (el blanco restado a los valores de las muestras digeridas por estufa también se habían diluido cinco veces) **.

***Nota: en una primera medición, se probaron diluciones 1:10 y 1:50 tanto para muestras como para sus respectivos blancos, pero los datos obtenidos para la concentración de algunos metales en determinadas muestras se encontraban en valores inferiores al límite de detección, por lo que se decidió medir con una menor dilución (15).*

Por último, para referir la concentración de los metales a la cantidad de muestra de la que provenía, hubo que tener en cuenta la información de la Tabla 21 del siguiente modo:

$$[\mu\text{g/g}] = \frac{\mu\text{g/L} \cdot \text{área total (cm}^2) \cdot 0,025\text{L}}{\text{área.digerida (cm}^2) \cdot \text{peso.partículas(g)}}$$

Si se quiere referir al volumen muestreado, se tiene que:

$$[\text{ng/m}^3] = \frac{\mu\text{g/L} \cdot \text{área.total.(cm}^2) \cdot 0,025\text{L}}{\text{área digerida (cm}^2) \cdot \text{volumen muestreado.(m}^3)} \cdot 1000$$

Además de los cálculos anteriores, los datos han sido depurados puesto que había algún valor del blanco muy superior al de la réplica que fue necesario eliminar ya que constituía un valor anómalo. Lo mejor habría sido analizar más réplicas tanto para blancos como para muestras, pero no ha sido posible por falta de tiempo.

Conforme a todo lo anterior, se presentan en las siguientes tablas (22 a 25) los valores de concentración en As, Cd, Pb y Ni, determinados para cada muestra. Prácticamente ninguna de las muestras supera el valor límite como media anual para Pb de $0,5 \mu\text{g/m}^3$ ni los valores objetivos de 6, 5 y 20 ng/m^3 para As, Cd y Ni, respectivamente; con la excepción de la muestra AC 2111 que supera el valor objetivo anual de Ni.

Hay que tener en cuenta que estos datos se corresponden con un valor puntual de un día determinado y tanto los valores límite para Pb y objetivo para el resto de elementos son promedio anual.

Tabla 22. Concentración de **As** en $\mu\text{g/g}$ y en ng/m^3 en las muestras analizadas

Código muestra	$\mu\text{g/g}$	ng/m^3
IUMA P 04 11	57,6	1,35
IUMA P 07 11	211	3,33
IUMA P 08 11	103	1,53
AC 11 03	17,1	1,61
AC 14 03	25,9	1,77
AC 21 11	12,8	0,77
SDAD 10 12	47,2	1,77
Promedio	67,8	1,73

Tabla 23. Concentración de **Cd** en $\mu\text{g/g}$ y en ng/m^3 en las muestras analizadas

Código muestra	$\mu\text{g/g}$	ng/m^3
IUMA P 04 11	3,78	0,089
IUMA P 07 11	2,51	0,039
IUMA P 08 11	2,40	0,035
AC 11 03	1,45	0,14
AC 14 03	2,20	0,15
AC 21 11	18,7	1,13
SDAD 10 12	4,06	0,15
Promedio	5,01	0,251

Tabla 24. Concentración de **Pb** en $\mu\text{g/g}$ y en ng/m^3 en las muestras analizadas

Código muestra	$\mu\text{g/g}$	ng/m^3
IUMA P 04 11	239	5,61
IUMA P 07 11	125	1,97
IUMA P 08 11	226	3,33
AC 11 03	80,6	7,57
AC 14 03	181	12,4
AC 21 11	132	7,89
SDAD 10 12	238	8,91
Promedio	174	6,81

Tabla 25. Concentración de **Ni** en $\mu\text{g/g}$ y en ng/m^3 en las muestras analizadas

Código muestra	$\mu\text{g/g}$	ng/m^3
IUMA P 04 11	155	3,65
IUMA P 07 11	247	3,88
IUMA P 08 11	264	3,90
AC 11 03	65,4	6,14
AC 14 03	63,3	4,33
AC 21 11	351	21,1
SDAD 10 12	341	12,8
Promedio	212	7,97

Para un mejor visualización de los niveles se representan los mismos en las siguientes gráficas (Figura 29).

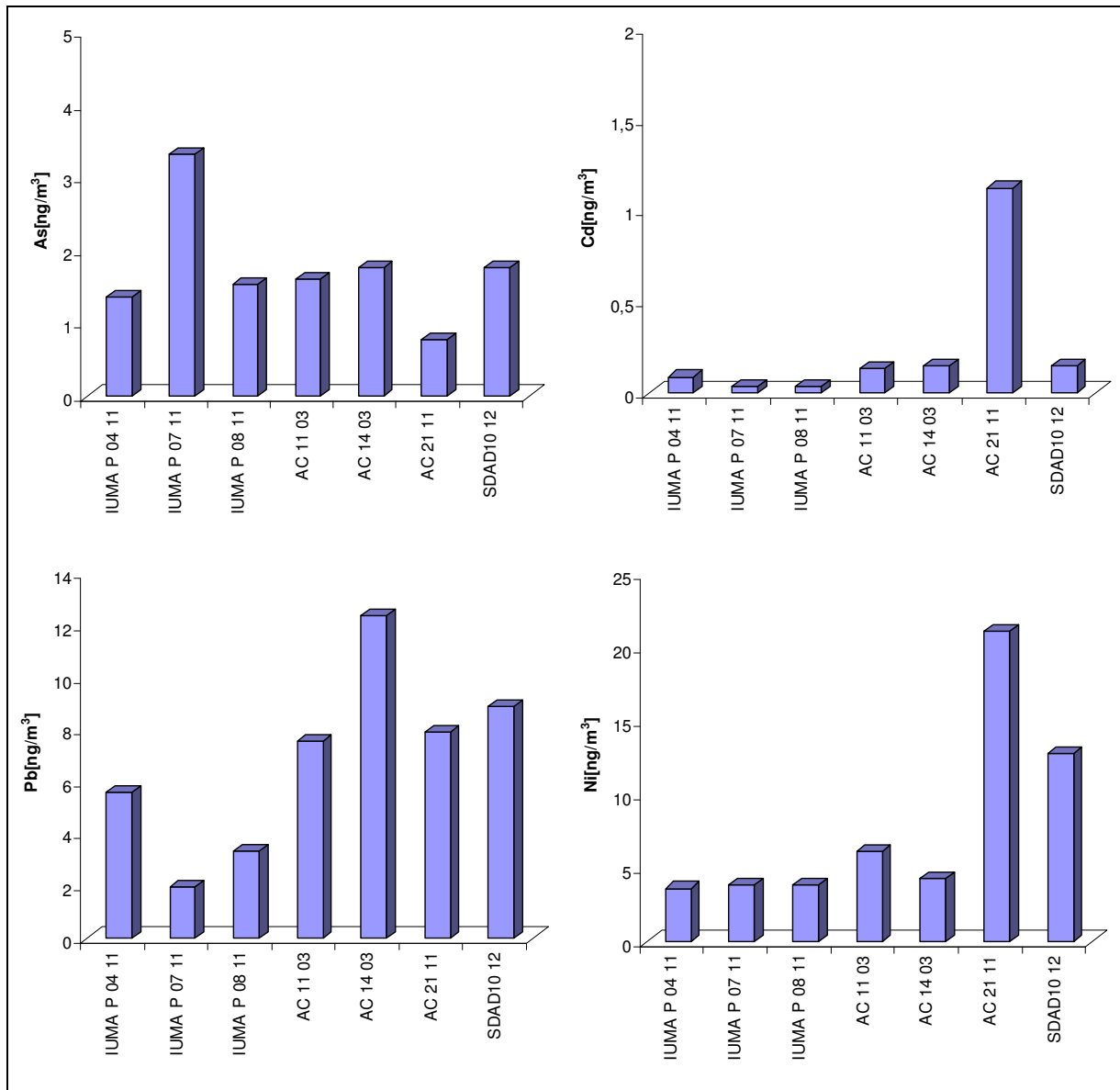


Figura 29. Niveles de As, Cd, Pb y Ni en las muestras de particulado atmosférico.

VII. CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

A continuación se indican los principales resultados obtenidos en los experimentos de digestión por conducción (estufa) y por energía de microondas de materia particulada atmosférica desarrollados en el presente Trabajo:

- El método de digestión por estufa presenta una mejor exactitud que el de digestión por microondas (solamente exacto en el caso del As) en las condiciones experimentales en que fueron llevados a cabo cada uno de ellos, para el SRM1648a. Sin embargo en los lotes del ejercicio intercomparación hay más variabilidad, lo que sugiere una posible influencia del filtro en el que se recoge la muestra, que no se ha podido evaluar al no disponer del filtro en blanco.
- El As no está tan fuertemente unido a la matriz como los Cd, Pb y Ni; es mucho más lábil y fácilmente extraíble en condiciones menos agresivas (microondas).
- La extracción por microondas resultó menos efectiva al no cumplir las condiciones experimentales establecidas por la Norma UNE-EN 14902:2006.
- Los límites de detección y cuantificación son satisfactorios para todos los elementos por ambos métodos.
- En el caso del método por estufa, el valor de la desviación estándar presenta un valor promedio de $DER < 7\%$. Para el método con microondas, se observa que el valor de la desviación estándar relativa es ligeramente superior, $DER < 9\%$.
- Dados los resultados satisfactorios obtenidos con la digestión en estufa se decide seleccionar este método para el análisis de los elementos objeto de estudio en muestras de material particulado recogidas en la ciudad de A Coruña y su entorno.
- Ventajas del método de estufa: se digieren también los filtros asegurando la digestión total de los analitos, se suprime la sobrepresión generada en el interior de los reactores de microondas (se deforman, material de alto valor económico), al trabajar a menor temperatura. Inconvenientes, la peligrosidad en la evaporación de los ácidos (evolución de gases altamente oxidantes), obligatorio el uso de material de plástico al trabajar con HF (ac), que ataca al vidrio.
- Ventajas del método de microondas: la digestión es más rápida en comparación con el método de la estufa (un min. de 12h) y permite en los tiempos muertos (45 min) entre la adición de cada reactivo llevar a cabo operaciones o experimentos paralelos.
- Ventajas de la técnica de determinación ICP-MS: LDD bajos, elevada sensibilidad y amplio rango lineal. Ideal para determinar metales a nivel traza.
- El análisis a nivel traza (0,001 ppm) es complicado puesto que está sujeto a un gran cúmulo de errores al tratarse de niveles tan bajos que pueden verse afectados por fluctuaciones en la medida difíciles de controlar.

CONCLUSIONS

Below are listed the main results obtained in digestion experiments by conduction (closed) and microwave energy of atmospheric particulate matter developed along this work:

- The oven digestion method has better accuracy than microwave digestion (only exact in the case of As) in the experimental conditions that were held for each one for the SRM1648a. However, in the intercomparison samples the variability is higher. This suggests a possible influence of the employed filter, which was not evaluated due to the lack of a blank filter.
- The As is not as tightly bound to the matrix as Cd, Pb and Ni. It is much more labile and easily removable in a less aggressive conditions (MW).
- The microwave extraction was ineffective and failed to meet the experimental conditions established by the UNE-EN 14902:2006.
- Limits of detection and quantification are satisfactory for all elements and all the methods considered.
- The value of the relative standard deviation for the stove method has values between 1 and 10% with an average RSD of <7%. The microwaves method the value of the relative standard deviation is slightly higher, RSD <9%.
- Given the satisfactory results obtained with the digestion oven (better accuracy and, in general, less variability of the measures) we decided to select this method for the analysis of the elements studied in samples of particulate matter collected in the city of A Coruña and its surroundings.
- Some of the advantages of the method of stove are: the filters are also digested ensuring the complete digestion of the analytes, it eliminates the overpressure generated inside the microwave reactor (deformed material of high economic value) when working at lower temperatures. Some of the disadvantages were: danger of evaporation of the acids (highly oxidizing gas evolution), require the use of plastic material to work with HF (aq) which attacks the glass.
- Advantages of the microwave method: digestion is faster in comparison with the oven method (minimum of 12h) and allows to conduct operations or experiments parallel on dead times (45 min) between the addition of each reagent.
- Advantages of the technique of ICP-MS determination: low LOD, high sensitivity and large linear range. Ideal for determination of metals at trace levels.
- Trace-level analysis (0.001 ppm) is difficult since it depends on a large accumulation of errors. Such low levels may be affected by fluctuations in the measure and are difficult to control

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Aldabe Salinas, J. Caracterización físico-química del material particulado en la Comunidad Foral de Navarra. Tesis doctoral (2011). Universidad de Navarra.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science and Technology* 40, 1144-1153.
- Blanco Heras, G.A. Determinación de anions, cationes y ácidos orgánicos en material particulado atmosférico mediante electroforesis capilar. Tesis doctoral, 2009. Universidad de A Coruña.
- Cal Prieto, M^a Jesús. Determinación directa de antimonio en suspensiones de muestras sólidas de interés ambiental por espectroscopía de absorción atómica. Tesis doctoral, 2002. Universidad de A Coruña.
- Cámara, Carmen; Pérez- Conde, Concepción (editoras). *Análisis químico de trazas*. Ed. Síntesis (2011).
- Camel V. (2000). Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 19 (4),229-248
- Carballo Paradelo, S. Metodologías analíticas para la determinación directa de metales en productos del petróleo empleando técnicas de espectrometría atómica. Tesis Doctoral UDC 2011.
- Casares- Long J.J. (2000). El reto de la aplicación de las directivas de calidad del aire y de prevención y control integrados de la contaminación en Galicia. VII Congreso del Medio Ambiente del Arco Atlántico. Aplicación de las directivas europeas en Medio Ambiente y su repercusión industrial. Silleda (Pontevedra), España.
- COETICOR (Colexio de Enxeñeiros Técnicos Industriais de A Coruña). Importancia industrial y medioambiental de especies metálicas tóxicas. Departamento de Química Analítica (UDC, 2005).
- Cristobal A., Casado J.C. (1999). Planes y programas para mejora de la calidad del aire en España. Análisis de su problemática y posibles soluciones. III Seminario sobre la calidad del aire en España. Sevilla, España.
- El- Fadel M., Massoud M. (2000). Particulate matter in urban areas: health-based economic assesment. *The Science of the Total Environment*, 257,133-146.
- IPPC 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press.
- IPPC 2007. *Climate Change 2007: The Scientific Basis*. Cambridge University Press.

- Jorge Pey Beltrán. Caracterización físico-química de los aerosols atmosféricos en el mediterráneo occidental. Barcelona 2007. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Kukkonen J., Härkönen J., Karppinen A., Pohjola M., Pietarila H., Koskentalo T. (2001). A semi-empirical model for urban PM10 concentrations, and its evaluation against data from an urban measurement network. *Atmospheric Environment*, 35, 4433-4442.
- Lin, C., Che, S., Huang, K., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected besides a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology* 39, 8113-8122.
- Michaels R.A., Kleinman M. T. (2000). Incidence and apparent health significance of brief airborne particle excursions. *Aerosol Science and Technology*, 32, 93-105.
- Miller, J.C. and Miller J.N. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4^o edición Editorial Pearson Education.
- Neas E. D., Collins M.J. (1998). Microwave heating: theoretical concepts and equipment design en *Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice*. H. M. Kingston and L. B. Lassie. American Chemical Society, EEUU.
- 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. AENOR.
- Norma UNE- EN 14902: Calidad del aire ambiente. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión. AENOR.
- Parra Villaro, M^a Asunción. Caracterización de compuestos orgánicos volátiles y otros contaminantes atmosféricos en espacios interiores, urbanos y rurales de la comunidad foral de Navarra. Tesis doctoral (2008). Universidad de Navarra.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., 2009. Variation of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in Western Mediterranean. *Atmospheric research* 94, 285-299.
- Pindado Jiménez, Óscar. Caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural de Madrid mediante el empleo de técnicas cromatográficas. Tesis doctoral, 2009. Universidad complutense de Madrid.
- Piñeiro Iglesias, M. Estudio de métodos de análisis y niveles de hidrocarburos en aire. Caracterización del particulado atmosférico. Tesis doctoral, 2002. Universidad de A Coruña.

- Pollution prevention and abatement handbook. The world Bank Group. 1998.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particles in an industrialized urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M. M., Artíñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J. I., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-335, 359-376.
- Real Decreto 812/2007, del 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con arsénico, cadmio, mercurio, níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. BOE núm. 150, del 23 de junio de 2007, 27171-27177.
- Real Decreto 102/2011, del 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE núm. 25, del 29 de enero de 2011, 9574-9626.
- Sabbioni, C., Gheidini, N., Bonazza, A., Organic anions in damage layers on monuments and buildings. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 1261-1269.
- Salvador Martínez, P. Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Smith S., Stribley F. T., Milligan P., Barratt B. (2001). Factors influencing measurement of PM10 during 1995-1997 in London. *Atmospheric Environment*, 35, 4651-4662.
- Umbría A., Gervilla J., Galán M., Valdés R. (1999). Caracterización de partículas. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Sevilla, España.
- Viana, M. M., Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la península ibérica y canarias. Tesis doctoral (2007). Universitat Politècnica de Catalunya.
- Watson J. G., Chow J. C. (1994). Particle and gas measurements on filters in Environmental sampling for trace analysis. B. Marfet. VCH, Alemania.
- WG-PM (Working Group on Particulate Matter) (2001). Guía para los estados miembros sobre medidas de PM 10 e intercomparación con el método de referencia. Unión Europea.