



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Metodología para la determinación de metales traza en depósitos atmosféricos

Autor: Mariano Puente García

Institución: Universidad de Cantabria

e-mail: puentem@unican.es

Otros Autores: Ignacio Fernández-Olmo (Universidad de Cantabria); Angel Irabien
Gulías (Universidad de Cantabria)

RESUMEN

El término deposición atmosférica se define como la masa total de contaminante transferida desde la atmósfera a la superficie (suelo, vegetación, agua, edificios...) en un área y un tiempo determinado. La amplitud de esta definición hace que para fines reguladores sea conveniente emplear dispositivos de muestreo comparables que puedan ubicarse en cualquier tipo de medio. El objetivo de este trabajo ha sido poner a punto un procedimiento de muestreo y análisis de deposición atmosférica global, basándose en las prenormas y normas que se están desarrollando actualmente tras la aprobación de la Directiva 2004/107/CE, incorporada al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 812/2007, la cual establece la posibilidad de incorporar métodos de referencia con el fin de evaluar el contenido de metales en deposición atmosférica global. En particular, a finales del año 2008 se publica el proyecto de Norma Europea prEN 15841:2008. Este documento es aprobado meses más tarde, en Noviembre de 2009, convirtiéndose en Norma Europea (EN 15841:2009). Finalmente en Mayo de 2010 se publica la Norma Española UNE-EN 15841:2010 Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica. Teniendo en cuenta las citadas Normas así como la revisión bibliográfica realizada con el fin de revisar el estado del arte actual en cuanto a procedimientos de muestreo, tratamientos de la muestra y técnicas analíticas de metales en depósitos, se ha llevado a cabo la puesta a punto del muestreo y del método analítico. Tras el muestreo se pueden realizar dos tratamientos de la muestra diferentes antes del análisis: el primero consiste en acidificar la muestra con el objetivo de que los metales asociados a las partículas se transfieran a la fase líquida y el segundo consiste en filtrar la muestra y someter los filtros a un procedimiento de digestión. En el primer caso sólo se analizaría la muestra acidificada mientras que en el segundo procedimiento se analizaría tanto la muestra filtrada como el material digerido. Se mostrarán los resultados preliminares obtenidos con ambos procedimientos en un muestreador ubicado en Santander, cuyo objetivo es recoger muestras representativas de la deposición atmosférica en un medio urbano.

Palabras Clave: Deposición atmosférica; metales traza; análisis de metales

ÍNDICE GENERAL

<u>1. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA: CONCEPTO Y CLASIFICACIÓN</u>	4
<u>2. METALES TRAZA: IMPORTANCIA, LOCALIZACIÓN Y FUENTES DE EMISIÓN</u>	5
<u>3. REVISIÓN DE PROCEDIMIENTOS</u>	6
<u>3.1 UNE-EN 15841:2010 Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica.</u>	6
<u>3.2 Técnicas de muestreo</u>	8
<u>3.3 Preparación de la muestra</u>	9
<u>3.4 Análisis</u>	9
<u>4. DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA EN DEPÓSITOS ATMOSFÉRICOS: MÉTODO ANALÍTICO</u>	9
<u>4.1. Estudio de la etapa de muestreo</u>	9
<u>4.1.1. Selección y adquisición del captador</u>	9
<u>4.1.2. Ubicación del captador</u>	10
<u>4.1.3. Toma de muestras</u>	10
<u>4.2. Estudio de la acidificación como procedimiento de preparación de la muestra</u>	11
<u>4.3. Descripción del método propuesto</u>	16
<u>4.3.1. Muestreo</u>	16
<u>4.3.2. Tratamiento de la muestra</u>	17
<u>4.3.3. Análisis</u>	18
<u>4.3.4. Cálculo de resultados</u>	19
<u>5. CONCLUSIONES</u>	23
<u>6. BIBLIOGRAFÍA</u>	24

1. DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA: CONCEPTO Y CLASIFICACIÓN

La deposición atmosférica es un aporte importante de sustancias tóxicas al medio ambiente terrestre y a las aguas superficiales. Estas sustancias incluyen metales pesados, compuestos orgánicos como dioxinas y furanos y pesticidas organoclorados. Así pues la cuantificación de sustancias tóxicas en deposición atmosférica es necesaria para la evaluación de los riesgos sobre el medio ambiente y la salud humana.

El término deposición atmosférica se define como la masa total de contaminantes transferida desde la atmósfera a la superficie (suelo, vegetación, agua, edificios...) en un área determinada y durante un período de tiempo determinado (Real Decreto 812/2007).

A su vez este término se puede clasificar en tres categorías diferentes en función de cómo se realiza la etapa de muestreo:

- **Deposición atmosférica seca:** tiene lugar cuando el muestreo se lleva a cabo en un período de tiempo seco. En este caso las partículas se depositan por impacto directo y por sedimentación gravitacional. Los metales aparecen asociados en un porcentaje elevado a este tipo de partículas (Azimi et al. 2003).
- **Deposición atmosférica húmeda:** es el resultado de realizar el muestreo única y exclusivamente en períodos húmedos. En este caso se recoge agua de lluvia y los metales llegan asociados de dos maneras posibles: o bien disueltos en las gotas de lluvia o bien asociados a las partículas que son arrastradas por la lluvia (Motelay-Massej et al. 2005).
- **Deposición atmosférica global:** tiene lugar siempre y cuando en la etapa de toma de muestra se alternen períodos secos y húmedos, que por otro lado suele ser lo más habitual. La deposición atmosférica global se define como la suma de ambos procesos anteriores. Por tanto se recoge en este caso tanto agua de lluvia como partículas sedimentables.

Tabla 1. Clasificación de la deposición atmosférica

	Período de muestreo	Fracción recogida
Seca	Seco	Partículas sedimentables
Húmeda	Húmedo	Agua de lluvia
Global	Seco y Húmedo	Partículas sedimentables y agua de lluvia

En lo que se refiere a la importancia relativa de la deposición atmosférica seca o húmeda los resultados que aparecen en la bibliografía son muy diferentes. Algunos autores parecen estar de acuerdo en que la deposición atmosférica húmeda es más importante que la deposición atmosférica seca tal y como demuestran los trabajos realizados por Garnaud et al. (1999) y Morselli et al. (2003). Otros autores como Galloway et al. (1982) establecen que la contribución de la deposición atmosférica seca varía entre el 30 y el 60 % de la deposición atmosférica total.

Finalmente existe un estudio realizado por Azimi et al. (2003) que proporciona una importancia relativa de la deposición seca frente a la deposición total de plomo de entre el 80 y el 100 %. Aunque en este mismo estudio en ocasiones representa menos del 25% de la deposición total.

Tasic et al. (2001) consideran que la variabilidad existente en la importancia relativa de cada tipo de deposición atmosférica se debe a varios factores de los que destacan dos: las condiciones meteorológicas en la etapa de muestreo y la distancia entre la fuente de emisión y el lugar de muestreo.

2. METALES TRAZA: IMPORTANCIA, LOCALIZACIÓN Y FUENTES DE EMISIÓN

Los metales traza que se determinan son los cuatro que aparecen en la legislación: arsénico, cadmio, níquel y plomo; además de los típicos metales traza característicos de ciertas fuentes de emisión como son cobre, cromo, manganeso, rodio, vanadio, molibdeno y zinc. También se evalúa el titanio como elemento crustal.

Muchos estos metales y sus compuestos metálicos son perjudiciales para la salud. De este modo la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) que a su vez forma parte de la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica dentro del Grupo 1 (sustancias cancerígenas humanas) al arsénico y compuestos, cadmio y compuestos, cromo hexavalente y níquel y compuestos. Dentro del grupo 2A (sustancias probablemente cancerígenas humanas) se encuentran los compuestos inorgánicos de plomo, y finalmente en el grupo 2B (sustancias posiblemente cancerígenas humanas) se encuentran muchos otros metales como antimonio y plomo (IARC, 2009). Por tanto la exposición a estos metales que se encuentran en la atmósfera representa un serio problema para la salud humana.

Generalmente los metales traza se encuentran asociados a la fase particulada presente en aire ambiente, siendo emitidos tanto por fuentes antropogénicas como por fuentes naturales (Okuda et al. 2008).

El arsénico por ejemplo puede ser encontrado de forma natural en los suelos y minerales en pequeñas concentraciones, pudiendo introducirse en el aire a través de las tormentas de polvo. A nivel industrial, las principales fuentes de emisión de arsénico son las industrias productoras de cobre, pero en las acerías y en los procesos de producción de plomo y zinc también se genera gran cantidad de este elemento.

Por otro lado las principales fuentes naturales de emisión de cadmio son los incendios forestales y las erupciones volcánicas, mientras que la quema de combustibles fósiles y residuos urbanos destacan a nivel antropogénico. A estas dos fuentes hay que sumar la contribución de las actividades industriales como los procesos de producción de zinc, acero y minerales de fosfatos y las industrias de fabricación de estiércol.

Con respecto al níquel y cromo los principales focos de emisión se encuentran en las industrias de acero y aleaciones e industrias metalúrgicas respectivamente.

El cobre también puede ser liberado a la atmósfera tanto por actividades de origen natural como por actividades de origen antropogénico. De las fuentes naturales destacan

las tormentas de polvo, los incendios naturales y los aerosoles marinos, mientras que los principales focos de emisión de origen antropogénico se encuentran en la industria minera y metalúrgica, así como el tráfico rodado.

Finalmente el caso del zinc es un caso singular, puesto que es uno de los elementos menos comunes y se estima que forma parte de la corteza terrestre en el rango comprendido entre el $5 \cdot 10^{-4}$ y el $2 \cdot 10^{-2}$ %. Sin embargo se está produciendo un aumento de la concentración de zinc debido a causas no naturales, derivadas de la industria minera, del procesado de acero y de la combustión de carbón y residuos (PRTR-ES, 2009).

Tabla 2. Principales fuentes de emisión de metales

	FUENTES DE EMISIÓN	
	Naturales	Antropogénicas
Arsénico	Tormentas de polvo	Industrias productoras de plomo, cobre, zinc y acerías
Cadmio	Incendios forestales y erupciones volcánicas	Quema de combustibles fósiles y residuos urbanos. Producción de zinc y acero
Níquel	-	Industrias de acero y aleaciones
Cromo	-	Industria metalúrgica
Cobre	Tormentas de polvo, incendios y aerosoles marinos	Tráfico rodado e industria minera y metalúrgica
Zinc	-	Industria minera y del acero y combustión de carbón y residuos

3. REVISIÓN DE PROCEDIMIENTOS

3.1 UNE-EN 15841:2010 Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica.

Este estándar especifica los métodos necesarios para el muestreo de deposición atmosférica de arsénico, cadmio, níquel y plomo, preparación de la muestra y análisis por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS).

La etapa de muestreo se puede realizar a través de tres equipos diferentes. En función del equipo empleado se realizan distintas preparaciones de la muestra. Los tres equipos que propone el estándar para realizar el muestreo son: captador bergerhoff, captador global y captador de lluvia:

- **Captador bergerhoff:** Este equipo está formado por un listón vertical que tiene en su parte superior un cesto protector en el que se introduce un bote de polietileno de alta densidad donde se recoge la muestra.
- **Captador global:** Está formado por un bote de recogida y un embudo. Ambos elementos son soportados bien sobre un listón como en el caso anterior o bien sobre una estructura en forma de trípode. En ocasiones cuenta en la parte superior con una malla protectora para evitar la presencia de aves e insectos.
- **Captador de lluvia:** Este dispositivo sólo se usa para la toma de muestras de agua de lluvia, es decir recoge exclusivamente deposición atmosférica húmeda. Estos equipos presentan un funcionamiento más sofisticado que los dos anteriores. La parte principal de estos equipos es un sensor de lluvia. Este elemento tiene la misión de que el equipo realice el muestreo únicamente en períodos en los que existe precipitación. De este modo cuando existe un episodio lluvioso el sensor hace mover la tapa que cubre el bote de recogida haciendo posible el muestreo. En períodos en los que no hay lluvia el bote de recogida permanece cerrado.

Tabla 3. Características de los equipos de muestreo propuestos por el estándar UNE-EN 15841:2010

Captador	Partes	Muestra
Bergerhoff	Listón vertical y recipiente de recogida	Deposición global
Global	Bote de recogida, embudo y estructura soporte	Deposición global
Lluvia	Sensor y bote de recogida	Deposición húmeda

Los períodos de muestreo oscilan entre una semana y un mes dependiendo de las características del emplazamiento donde va a ser ubicado el equipo. Todos los equipos anteriores deben estar situados a una altura de al menos 1,5 metros para evitar el fenómeno de resuspensión. El estándar establece la posibilidad de emplear un captador de lluvia como alternativa a un captador de deposición atmosférica global siempre y cuando los resultados entre uno y otro no difieran como máximo del 10%.

La siguiente etapa es la preparación de la muestra. Esta etapa es distinta en función del captador que se emplee. En el caso de que se utilice como equipo para realizar el muestreo un captador global o un captador de lluvia el primer paso sería realizar una acidificación de la muestra. Para ello se añade 1 ml de ácido nítrico concentrado suprapur por cada 100 ml de muestra con el objetivo de disolver todos los metales que aparecen asociados a las partículas o adsorbidos a las paredes del recipiente. Esta etapa tiene como duración al menos 24 horas. A continuación se realiza la filtración de la muestra, que se puede realizar con filtros de jeringa o con un equipo de filtración a vacío. En ambos casos se recomienda emplear filtros de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 µm. El procedimiento estándar establece que si los metales no disueltos en la muestra tienen una contribución significativa (al menos el 20% de la deposición global de la muestra) el contenido de los filtros debe ser analizado siguiendo el procedimiento

de digestión establecido en la Norma UNE-EN 19402:2006 Método Normalizado para la medida de Pb, Cd, As, y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión.

Si se emplea un captador bergerhoff para realizar el muestreo la preparación de la muestra es diferente. Inicialmente se hace pasar el contenido del recipiente a través de una tela de nylon de 1 mm de tamaño de malla aproximado y se transfiere hacia un plato de evaporación. Se enjuaga el recipiente y la tela de nylon con agua ultrapura y se transfiere hacia el plato de evaporación. Posteriormente se evapora la muestra hasta sequedad a 105° C. A continuación se añade un volumen adecuado de ácido nítrico a la muestra seca en el plato de evaporación, se mezcla y se transfiere hacia un vaso de digestión. Se enjuaga el plato de evaporación con un volumen adecuado de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y agua ultrapura (por ejemplo 8 ml de ácido nítrico, 2 ml de peróxido de hidrógeno y 2 ml de agua para vasos de digestión de 50 ml) y se transfiere esta disolución al vaso de digestión. Se cierra el vaso con su tapa correspondiente y se introduce en un equipo de digestión mediante microondas para la realización de la digestión de la muestra. Se pueden emplear mezclas de digestión alternativas, que aparecen en el estándar UNE-EN 14902:2006 Método Normalizado para la medida de Pb, Cd, As, y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión.

La última etapa es el análisis. Los procedimientos analíticos deben seguir las directrices establecidas en el estándar UNE-EN 14902:2006. Las técnicas que se deben emplear para la realización del análisis serían espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y espectrometría de absorción atómica en cámara de grafito (GF-AAS).

3.2 Técnicas de muestreo

Las técnicas más empleadas en la bibliografía a la hora de realizar el muestreo de metales traza en deposición atmosférica global se basan en el empleo de dos tipos de captadores: captadores bergerhoff y captadores globales. En algunas ocasiones se emplean captadores de lluvia que recogen deposición atmosférica húmeda, o captadores que distinguen entre deposición atmosférica seca y deposición atmosférica húmeda según un sensor de lluvia (Azimi et al. 2003).

Los captadores globales están formados habitualmente por un bote y un embudo de recogida soportados sobre una estructura a una determinada altura sobre el nivel de la superficie. El material más común en el que están fabricados estos elementos es polietileno de alta densidad, aunque también se pueden encontrar fabricados en vidrio, acero e incluso embudos de teflón. Las dimensiones de estos elementos varían en función del autor. Finalmente se debe destacar que la duración de esta etapa suele ser similar en todos los estudios consultados y oscila entre una y cuatro semanas, sin embargo, el período de estudio varía en función del autor y puede ir desde unos meses hasta varios años.

3.3 Preparación de la muestra

El procedimiento más habitual a la hora de realizar la preparación de la muestra es la acidificación. En general consiste en la adición de una cierta cantidad de ácido nítrico en función del volumen de muestra recogido en un determinado período de tiempo.

También existen otros procedimientos alternativos como pueden ser la digestión con microondas o el procedimiento compuesto de tratamiento de la muestra con mezcla de ácidos, evaporación hasta casi sequedad y disolución del residuo en medio ácido.

3.4 Análisis

La principal técnica que se emplea para llevar a cabo la etapa de análisis de metales traza en depósitos atmosféricos es la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Esta técnica es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Su principal característica es que posee unos límites de detección para la mayoría de los elementos de partes por billón (ppb) o incluso partes por trillón (ppt), lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. La muestra líquida que se introduce al equipo se vaporiza y se ioniza gracias a un plasma de Argón. Una vez formados los iones pasan al espectrómetro de masas donde se realiza la separación (mediante un analizador) y la detección.

4. DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA EN DEPÓSITOS ATMOSFÉRICOS: MÉTODO ANALÍTICO

4.1. Estudio de la etapa de muestreo

En este apartado se abarca todo lo relacionado con el muestreo de deposición atmosférica global para la posterior caracterización química de metales traza en esta matriz. El primer paso es la selección y adquisición del captador, a continuación la ubicación del mismo y finalmente la toma de muestras.

4.1.1. Selección y adquisición del captador

La selección del captador se realiza teniendo en cuenta tanto los diseños que aparecen en la Norma UNE-EN 15841:2010 (AENOR, 2010) como los equipos utilizados en la bibliografía consultada. De este modo se podría utilizar bien un captador bergerhoff o bien un captador global formado por bote y embudo.

Tras consultar las opciones que ofrece el mercado se adquiere un captador global formado por bote y embudo: la mayor robustez de estos equipos en comparación con los captadores bergerhoff frente a las condiciones climáticas (vientos y/o tormentas), así como un coste más económico han sido factores que se han tenido en cuenta a la hora de adquirir el equipo.

4.1.2. Ubicación del captador

Una vez adquirido el captador el siguiente paso sería la selección de la ubicación o emplazamiento. El equipo puede ser ubicado en tres zonas diferentes: zona industrial, zona urbana y zona rural.

Se debe tener en cuenta además que existen unos requerimientos generales que se deben cumplir para ubicar el captador en una de las tres zonas, y es que la muestra debe ser representativa y el equipo debe estar lo suficientemente alejado de obstáculos que puedan interferir en la toma de muestras como pueden ser edificios o árboles.

Teniendo en cuenta estas premisas se decide colocar el equipo en el tejado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación (ETSIIyT) de la Universidad de Cantabria (Santander).



Figura 1. Ubicación del captador

4.1.3. Toma de muestras

Inicialmente se plantea una duración del muestreo mensual. Al realizar el muestreo de deposición atmosférica global la duración está limitada por el volumen de lluvia que tiene lugar durante el propio muestreo. Por tanto existen ocasiones en las que el bote de

recogida agota su capacidad antes de que finalice este período. El recipiente donde se recoge la muestra presenta una capacidad máxima de 10 litros.

El estudio de la etapa de toma de muestras comienza en Junio de 2009 y finaliza en Enero de 2010. En este período se recogen un total de 7 muestras, tal y como aparece recogido en la siguiente tabla:

Tabla 4. Descripción de la etapa de muestreo realizada

Muestra	Inicio	Fin	Duración (días)	Volumen recogido (litros)	Precipitación (l/m ²)
1	10/6/2009	10/7/2009	30	3,46	44,4
2	10/7/2009	7/8/2009	29	3,39	43,5
3	7/8/2009	7/9/2009	31	4,42	56,7
4	7/9/2009	8/10/2009	31	10,28	132,0
5	8/10/2009	6/11/2009	29	9,92	127,3
6	9/11/2009	4/12/2009	25	5,77	74,1
7	9/12/2009	8/1/2010	30	7,19	92,3

En la muestra número 4 se puede apreciar que el volumen recogido es superior a 10 litros. Las altas precipitaciones que han tenido lugar en este mes han provocado que se hayan tomado dos muestras de quince días cada una totalizando un volumen de 10,28 litros, equivalente a un valor de precipitación de 132,0 l/m².

4.2. Estudio de la acidificación como procedimiento de preparación de la muestra

La acidificación es el procedimiento más común para realizar la preparación de la muestra. El objetivo de este procedimiento es disolver todos los metales que aparecen asociados a las partículas mediante la adición de un ácido, generalmente ácido nítrico. En ocasiones, puede que este tratamiento no sea del todo efectivo, es decir, puede que no toda la cantidad de metal asociada a la fase particulada sea transferida a la fase líquida.

La Norma UNE-EN 15841:2010 (AENOR, 2010) establece la acidificación como procedimiento válido siempre y cuando se verifique que la contribución de los metales no disueltos al valor total de deposición sea inferior al 20%. En caso contrario la acidificación no sería un procedimiento adecuado y la propia Norma establece como procedimiento alternativo la filtración de la muestra y el tratamiento del material retenido según lo establecido en la Norma UNE-EN 14902:2006 Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión (AENOR, 2006).

En primer lugar se decide verificar si la acidificación es un tratamiento adecuado de preparación de la muestra. Para ello las tres primeras muestras son acidificadas de acuerdo a lo establecido en la Norma UNE-EN 15841:2010 (AENOR, 2010), es decir, añadiéndose 10 ml de ácido nítrico suprapur (65%) por cada 1000 ml de muestra. La

muestra acidificada debe permanecer al menos 24 horas en el recipiente de recogida antes de ser filtrada y analizada.

El siguiente paso es separar la fase particulada de la muestra acidificada y comprobar si los metales han sido transferidos a la fase líquida. Para ello la muestra es filtrada a través de un sistema de filtración a vacío empleando filtros de acetato-nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 μm . Como resultado de esta etapa se obtiene por un lado el líquido filtrado y por otro la fase particulada que queda retenida en los filtros. El líquido filtrado se analizaría directamente mediante ICP-MS, sin embargo, para caracterizar el material retenido en el filtro se debe realizar previamente un proceso de tratamiento de este material, tal y como establece la Norma UNE-EN 14902:2006 (AENOR, 2006).

Una opción para realizar el tratamiento del material retenido en el filtro que se recoge en la Norma UNE-EN 14902:2006 (AENOR, 2006) es la digestión mediante microondas. Inicialmente se realizan pruebas con filtros dopados y se calculan los porcentajes de recuperación con el fin de obtener un programa de digestión adecuado que permita que los metales asociados a la fase sólida se transfieran en su totalidad a la fase líquida. Para llevar a cabo la digestión en los vasos del microondas se emplea una mezcla de reactivos compuesta por 8 ml de ácido nítrico (65%) y 2 ml de peróxido de hidrógeno (30%). El programa de digestión con el que se obtiene unos porcentajes de recuperación adecuados se muestra a continuación:

Tabla 5. Programa de digestión empleado en el tratamiento del material retenido en el filtro

Etapa	Descripción	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
1	Rampa	170	15
2	Mantenimiento	170	2,5
3	Rampa	185	3
4	Mantenimiento	185	40
5	Enfriamiento	25	30

Los porcentajes de recuperación que se obtienen con el programa de digestión descrito anteriormente son los siguientes:

Tabla 6. Porcentajes de recuperación obtenidos con el programa de digestión descrito en la tabla 5

Metal	Recuperación obtenida (%)	Recuperación UNE-EN 14902:2006 (%)
As	72,1	85-115
Cd	77,6	90-110
Cu	99,4	-
Cr	115,3	-
Ti	118,4	-
Mn	114,8	-
Ni	113,2	85-115
Pb	112,6	90-110
V	119,4	-
Mo	117,5	-

Aunque los valores de recuperación para arsénico (As) y cadmio (Cd) están un poco por debajo del rango establecido se pueden considerar aceptables, procediendo a continuación a la digestión mediante microondas de los filtros de acetato-nitrato de celulosa que han retenido la fase particulada. A cada vaso de microondas se le vuelve a añadir 8 ml de ácido nítrico (65%) y 2 ml de peróxido de hidrógeno. La fase líquida que se obtiene como resultado de la etapa de digestión se analiza mediante ICP-MS.

Se debe prestar especial atención a los límites de detección del método. Para la fase particulada se realizan digestiones de filtros blancos con el procedimiento anterior. Para la fase acuosa el límite de detección varía en función del volumen de muestra recogido. Los límites de detección del método para ambas fases se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7. Límites de detección del método para ambas fases expresados en unidades de deposición atmosférica

LÍMITES DE DETECCIÓN DEL MÉTODO ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-día}$)		
Metal	Fase particulada	Fase líquida*
As	0,0003	0,038
Cd	0,0012	0,0056
Cu	0,0230	0,14
Cr	0,020	0,003
Ti	0,006	0,064
Mn	0,005	0,002
Ni	0,037	0,013
Pb	0,194	0,016
V	0,0022	0,0019
Mo	0,0011	0,0114
Zn	0,551	0,204

* Límite de detección medio para las tres muestras

La contribución de la fase particulada al valor de deposición total en muestras acidificadas se muestra en la tabla 8:

Tabla 8. Contribución de la fase particulada a la deposición total en muestras acidificadas

Metal	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
As	7,7 %	42,5 %	> 71,2 %
Cd	< 4,8 %	< 8,1 %	< 15,3 %
Cu	5,1 %	6,6 %	6,8 %
Cr	88,7 %	76,9 %	88,7 %
Ti	69,4 %	64,9 %	67,6 %
Mn	31,4 %	12,5 %	11,5 %
Ni	34,5 %	14,3 %	23,6 %
Pb	< 2,1 %	< 3,6 %	< 3,6 %
V	30,4 %	28,5 %	24,0 %
Mo	> 94,2 %	> 93,7 %	> 93,7 %
Zn	1,2 %	4,7 %	17,2 %

Tal y como se comentaba anteriormente el parámetro clave que determina si la acidificación es un procedimiento válido o no es la contribución de la cantidad de metal no disuelto (asociado a la fase particulada) al valor de deposición total.

El documento estándar UNE-EN 15841:2010 (AENOR, 2010) establece que si la contribución de la fase particulada al valor de deposición total es inferior al 20% el tratamiento de la muestra mediante acidificación es adecuado.

Teniendo en cuenta los resultados que aparecen en la tabla 8 se debe destacar en primer lugar lo que sucede con los cuatro metales que aparecen en la legislación (As, Cd, Ni y Pb). Para el caso del cadmio (Cd) y del plomo (Pb) este procedimiento es adecuado, puesto que en las tres muestras el resultado del análisis de la fase particulada está por debajo del límite de detección del método. Por tanto en esta fase habrá como máximo una cantidad que vendrá determinada por el límite de detección, de ahí que los valores correspondientes a estos dos metales aparezcan con un signo comparativo. Para estos dos metales la contribución de la fase particulada está muy por debajo del valor propuesto (20%), lo que indica que prácticamente toda la cantidad de metal asociada a esta fase ha sido disuelta. Con respecto al níquel (Ni) los valores que se obtienen están en torno al porcentaje propuesto. Finalmente el caso del arsénico (As) es singular y manifiesta una oscilación evidente. Por tanto para níquel (Ni) y arsénico (As) este procedimiento no sería el más idóneo.

Con respecto a los otros metales, únicamente el cobre (Cu) y el zinc (Zn) se disuelven fácilmente con una contribución media en torno al 6 y 7% respectivamente.

El caso del molibdeno (Mo) es totalmente distinto al anterior. Prácticamente su totalidad se encuentra en la fase particulada. Los valores en la fase líquida son inferiores al límite de detección del método, por tanto, a la hora de realizar el cálculo del porcentaje habrá una cantidad máxima en la fase líquida que viene determinada por el límite de detección, de ahí que no se exprese el resultado con un número exacto, sino con un signo comparativo. El cromo (Cr) y el titanio (Ti) también se encuentran mayoritariamente en fase particulada. Además se debe destacar que el vanadio (V) y el manganeso (Mn) se comportan en torno al porcentaje propuesto.

El objetivo principal de la acidificación es disolver todos los metales y prescindir de la fase particulada, simplificando de esta manera la parte experimental. A la vista de los resultados se puede apreciar que el tratamiento de la muestra mediante acidificación no es válido para la totalidad de los metales analizados, por tanto, se decide cambiar de tratamiento.

El nuevo procedimiento permitirá distinguir entre la cantidad de metal asociada a las partículas y la cantidad de metal disuelta en el agua de lluvia. Básicamente consiste en la filtración de la muestra sin acidificarla, el tratamiento del material retenido mediante digestión con microondas, y el análisis de las dos fracciones.

De todos modos aunque estas tres primeras muestras hayan sido empleadas para verificar si la acidificación es un procedimiento válido o no, se determina también el valor de depósito total, que a su vez es necesario para poder determinar la contribución de la fase particulada tras la acidificación que aparece en la tabla 8. Los resultados de deposición total para las tres primeras muestras se pueden observar a continuación:

Tabla 9. Resultados de deposición total de las tres primeras muestras

DEPOSICIÓN TOTAL ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$)			
Metal	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
As	0,15	0,24	0,11-0,15
Cd	0,023-0,024	0,013-0,014	0,006 - 0,008
Cu	10,6	11,1	7,7
Cr	7,7	3,7	7,0
Ti	16,1	16,6	13,1
Mn	61	62	94
Ni	2,4	1,6	1,5
Pb	9,0-9,2	5,3-5,5	5,1-5,3
V	3,2	2,5	2,6
Mo	0,085-0,096	0,079-0,090	0,095-0,11
Zn	539	255	125

Existen resultados para algunos metales que se expresan como intervalos debido a que el valor en alguna de las fases es inferior al límite de detección. Por tanto el extremo inferior del intervalo es el valor de deposición en una fase y el extremo superior es ese mismo valor más el límite de detección de la otra fase.

4.3. Descripción del método propuesto

El procedimiento propuesto que permite la caracterización de metales traza en deposición atmosférica global consta de tres etapas: muestreo, tratamiento de la muestra y análisis.

4.3.1. Muestreo

El equipo con el que se realiza la toma de muestras se ubica en el tejado de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación (ETSIIyT) de la Universidad de Cantabria (Santander).

Al comienzo de esta etapa se colocan el embudo y el bote de recogida, ambos limpios y secos, sobre la estructura soporte del equipo. El nexo de unión entre el bote y el embudo y la estructura del equipo son tres tornillos, los cuales son apretados levemente para no dañar el embudo. A partir de aquí comienza el muestreo, que tendrá un mes de duración aproximadamente. Cada cierto período de tiempo se realiza una comprobación del equipo, es decir, se verifica in situ en el tejado que el equipo esté en perfecto estado, y que en caso de haber existido evento lluvioso no se sobrepase el límite de recogida del equipo (10 litros).

Habitualmente esta etapa finaliza a los 30 días aproximadamente, aunque en ocasiones está limitada por la cantidad de lluvia recogida. Una vez finalizada se procede al lavado del embudo con 200 ml de agua ultrapura que se recogen en el bote de recogida, con el fin de transferir todo el material sólido retenido en el embudo hacia el recipiente de recogida. A continuación el bote de recogida se transporta hasta el laboratorio.



Figura 2. Captador global ubicado en el tejado de la ETSIYT

Mensualmente el embudo debe ser sometido a una limpieza más exhaustiva en el laboratorio empleando una disolución de HNO_3 (2%).

4.3.2. Tratamiento de la muestra

Lo primero que se realiza cuando la muestra llega al laboratorio es determinar mediante gravimetría el volumen de lluvia recogida, necesario para realizar los cálculos posteriores.

A continuación se procede a la filtración de la muestra mediante un sistema de filtración a vacío. En esta etapa se separa la fase particulada del agua de lluvia mediante filtros de acetato-nitrato de celulosa ($0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro).

El resultado de esta etapa son dos fracciones: en primer lugar el filtrado, que es agua de lluvia y en segundo lugar el material retenido en el filtro, que es la fase particulada. El filtrado (agua de lluvia) se analiza directamente mediante ICP-MS. Sin embargo el material retenido en el filtro se somete a un proceso de digestión con microondas con el fin de disolver los metales asociados a las partículas.

El programa de digestión y la mezcla de reactivos que se emplean son los descritos anteriormente, cuando fue puesto a punto con el objeto de determinar si la acidificación era un procedimiento adecuado de tratamiento de la muestra. Los recipientes empleados están fabricados en PTFE diseñados especialmente para resistir las altas temperaturas que se alcanzan en el programa de digestión.



Figura 3. . Microondas empleado en la digestión

Una vez finalizada la digestión con microondas se realiza una filtración de la muestra digerida con el fin de evitar la entrada de impurezas al equipo de análisis. En este caso se emplean filtros de jeringa de 0,45 μm de polipropileno. La muestra se lleva a un volumen final de 50 ml.

4.3.3. Análisis

La técnica empleada a la hora de realizar el análisis es la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). El equipo empleado en esta etapa es *Agilent 7500CE*.

Una vez que se enciende el equipo el primer paso sería la realización del tuning mediante un patrón. Esta etapa tiene como objetivo el ajuste de los parámetros para un correcto funcionamiento del equipo. El siguiente paso es cargar tanto el método de análisis como el calibrado. Finalmente el equipo se calibra en el rango 0-25 ppb mediante los patrones adecuados. Si el calibrado es del todo satisfactorio se procede al análisis de las muestras.

4.3.4. Cálculo de resultados

El espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo proporciona valores de concentración en un determinado rango de calibración (0-25 ppb). Este valor debe ser referido o expresado según unidades de deposición atmosférica ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$). Para ello se deben realizar una serie de cálculos.

Fase filtrada (agua de lluvia)

El valor de deposición atmosférica para esta fracción se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$D_{A \text{ agua de lluvia}} = C_{A \text{ agua de lluvia}} \cdot \frac{V_{\text{total}}}{A \cdot t} \quad [1]$$

Los términos que aparecen en la ecuación 1 se describen a continuación:

- $D_{A \text{ agua de lluvia}}$ es la deposición del metal A en la fase filtrada, es decir en el agua de lluvia ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$).
- $C_{A \text{ agua de lluvia}}$ es la concentración del metal A en la fase filtrada, es decir en el agua de lluvia. Este valor se obtiene tras realizar el análisis en el equipo ICP-MS ($\mu\text{g}/\text{ml}$).
- V_{total} es el volumen de lluvia recogido más el volumen de lavado añadido (200 ml) tras finalizar el muestreo (ml).
- A es el área de captación que presenta el embudo ($0,0779 \text{ m}^2$)
- t es el tiempo de duración del muestreo (habitualmente 30 días).

Fase particulada (material retenido en el filtro)

El procedimiento a seguir para determinar el valor de deposición atmosférica en esta fracción difiere ligeramente del anterior. En primer lugar se calcula la masa de metal retenida por el filtro:

$$m_{A \text{ filtro}} = C_{A \text{ filtro}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad [2]$$

La masa de metal A retenida por el filtro (μg) es el producto de la concentración del metal A en el filtro obtenida mediante el equipo ICP-MS ($\mu\text{g}/\text{ml}$) y del volumen de muestra (50 ml).

En ocasiones es bastante frecuente que este tipo de filtros puedan aportar una cierta cantidad de metal, por lo que es necesario cuantificar la cantidad de metal que posee un filtro blanco. Para ello se realizan varias digestiones de filtros blancos y se calcula la masa de metal que posee un filtro blanco según la ecuación 3:

$$m_{A \text{ filtro blanco}} = C_{A \text{ filtro blanco}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad [3]$$

En realidad la ecuación 3 establece que la masa de metal que existe en un filtro blanco (μg) es el producto de la concentración del metal A en el filtro blanco obtenida mediante el equipo ICP-MS ($\mu\text{g}/\text{ml}$) y del volumen de muestra (50 ml).

Estos dos valores permiten determinar la deposición atmosférica asociada a la fase particulada. Para ello se debe emplear la ecuación 4:

$$D_{A_{\text{filtro}}} = \frac{m_{A_{\text{filtro}}} - m_{A_{\text{filtro blanco}}}}{A \cdot t} \quad [4]$$

La deposición atmosférica del metal A asociada al filtro ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$) se calcula a partir de la ecuación 4: a la masa de metal A asociada al filtro (μg) se le debe restar la masa de metal A (μg) que contiene un filtro blanco y dividir entre el producto del área de recogida del embudo ($0,0779 \text{ m}^2$) y de la duración del muestreo (habitualmente 30 días).

El último paso sería el cálculo de la deposición total ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$) sumando los valores de deposición de las fases filtrada (agua de lluvia) y particulada (material retenido en el filtro):

$$D_{A_{\text{TOTAL}}} = D_{A_{\text{agua de lluvia}}} + D_{A_{\text{filtro}}} \quad [5]$$

En algunas ocasiones puede que no sea suficiente con la utilización de un único filtro para separar totalmente la fase líquida de la fase particulada. En este caso en la ecuación 5 se debe añadir el valor de deposición con el que contribuye cada filtro.

Teniendo en cuenta el procedimiento propuesto como la metodología a seguir para la realización de los cálculos se procede a la determinación de metales traza en deposición atmosférica global de las muestras 4, 5, 6 y 7.

Tabla 10. Resultados de deposición total de las muestras sin acidificar (4, 5, 6 y 7)

DEPOSICIÓN TOTAL ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{día}$)				
Metal	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
As	0,04-0,14	0,21-0,23	0,54-0,55	0,10-0,11
Cd	< 0,016	0,14-0,16	0,22-0,24	0,027-0,043
Cu	12,6	5,5	8,3	6,0
Cr	3,6	6,2	5,0	3,7
Ti	13,4-13,6	10,3	17,6	5,2
Mn	141	111	334	89
Ni	1,6	1,3	1,8	1,0
Pb	8,2	3,5	10,3-10,4	6,5
V	5,1	3,0	3,4	1,9
Mo	0,062-0,60	0,46-0,60	0,07-0,16	0,14-0,24
Zn	151	460	554	310

De nuevo aparecen resultados para algunos metales que se expresan como intervalos. Esto es debido a que el valor en alguna de las fases es inferior al límite de detección del método. El extremo inferior del intervalo es el resultado de la deposición de la fase para la cual existe un valor, es por tanto la cantidad mínima que se ha depositado. El extremo superior es este mismo valor más el límite de detección de la otra fase.

Pueden existir ocasiones en que los resultados en ambas fases sean inferiores al límite de detección del método, tal y como sucede con el cadmio (Cd) en la muestra 4. De nuevo en este caso no se puede determinar un valor exacto pero sí se puede afirmar que este resultado es inferior a la suma de los valores de los límites de detección de cada fase, tal y como se recoge en la tabla anterior.

Finalmente se deben destacar los altos contenidos de zinc (Zn) y manganeso (Mn) que se recogen en la tabla 10, que pueden estar relacionados con la actividad industrial desarrollada en los alrededores de Santander: fábricas de acero y fundición y fábricas de ferroaleaciones de manganeso.

Una característica que tiene este procedimiento es que permite distinguir la cantidad de metal que está en disolución y la cantidad de metal que está asociada a la fase particulada y poder determinar de esta manera la contribución de la fase particulada al valor de depósito total. Aunque bien es cierto que puede que una determinada cantidad de metal asociada a las partículas haya sido disuelta tras el contacto entre ambas fases en el recipiente de recogida durante el período de muestreo.

Tabla 11. Contribución de la fase particulada a la deposición total en las muestras sin acidificar (4, 5, 6 y 7)

Metal	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
Cu	28,2 %	69,7 %	91,2 %	34,6 %
Cr	87,6 %	94,8 %	94,1 %	90,5 %
Ti	> 98,8 %	99,9 %	99,6 %	96,4 %
Mn	37,0 %	55,9 %	80,0 %	48,8 %
Ni	22,4 %	73,6 %	73,3 %	50,4 %
Pb	33,0 %	87,0 %	> 99,9 %	50,2 %
V	31,3 %	65,2 %	80,1 %	56,1 %
Zn	30,7 %	7,2 %	58,2 %	8,5 %

A partir de la tabla 11 se puede observar que dos de los metales que aparecen en la legislación, plomo (Pb) y níquel (Ni) presentan una oscilación evidente, sin existir una tendencia clara. Esta misma situación se observa para cobre (Cu), manganeso (Mn), vanadio (V) y zinc (Zn). Sin embargo existen otros metales como titanio (Ti) y cromo (Cr) que se encuentran mayoritariamente en la fase particulada.

5. CONCLUSIONES

Las principales etapas que se llevan a cabo a la hora de realizar la caracterización de metales traza en depósitos atmosféricos son muestreo, tratamiento de la muestra y análisis.

Para realizar la puesta a punto del método analítico se ha tenido en cuenta la Norma UNE-EN 15841:2010 Determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica así como la bibliografía consultada (AENOR, 2010).

En este sentido se procede inicialmente al estudio de la etapa de muestreo, llegando a la conclusión de que la duración del muestreo debe ser de al menos un mes y está limitada por la presencia de episodios lluviosos, que en algunos casos provocan que esta duración sea algo más corta.

El siguiente paso es el estudio del tratamiento de la muestra. En primer lugar se decide verificar si la acidificación es un procedimiento adecuado, ya que si es así el trabajo de laboratorio se reduciría en gran medida. Mediante las pruebas realizadas con las tres primeras muestras se comprueba experimentalmente que con la adición de ácido nítrico a la muestra no se consigue la completa disolución de los metales, obteniéndose valores superiores al rango propuesto por la Norma UNE-EN 15481: 2010 (AENOR, 2010), que establece que una vez que la muestra esté acidificada se debe verificar que la cantidad de metal asociada a la fase particulada sea inferior al 20% de la deposición total. En este contexto la acidificación no sería un tratamiento adecuado y requeriría un análisis posterior de la fase particulada una vez filtrada la muestra.

Como tratamiento de la muestra se decide filtrar la muestra separando de esta manera el agua de lluvia de la fase particulada sin acidificar previamente la muestra. Este nuevo procedimiento permite distinguir la cantidad de metal que está asociada a las partículas y la cantidad de metal disuelta en el agua de lluvia, aunque bien es cierto que tras el mes de muestro habitual puede que una cierta cantidad de metal asociada a la fase particulada y en contacto con la fase acuosa haya sido disuelta. Tras realizar la filtración la fracción acuosa se llevaría directamente a análisis. La fase particulada se somete a un proceso de digestión con microondas con el objetivo de disolver los metales asociados a las partículas. Tras varias pruebas con filtros dopados se obtiene un programa de digestión de 5 etapas que verifica la completa disolución de los metales de la fase particulada.

Finalmente se caracterizan los metales en un lote de muestras adicional con el nuevo procedimiento propuesto: muestreo, filtración y digestión con microondas de la fase particulada y análisis mediante ICP-MS obteniéndose por separado la contribución de la fase líquida y de la sólida a la deposición total.

6. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2010). Norma UNE-EN 15841:2010 Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica.

AENOR (2006). Norma UNE-EN 14902:2006 Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión.

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas (2003) *Science of the Total Environment*, 308 (1-3), pp. 247-256.

Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A. Trace-metals in atmospheric deposition: A review and assessment (1982) *Atmospheric Environment*, 16 (7), pp. 1677-1700.

Garnaud, S., Mouchel, J.-M., Chebbo, G., Thévenot, D.R. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: Comparison with urban runoff (1999) *Science of the Total Environment*, 235 (1-3), pp. 235-245.

IARC (Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer) sitio web, 2009. Complete List of Agents Evaluated and their Classification.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>

Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy (2003) *Environmental Pollution*, 124 (3), pp. 457-469.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., Garban, B. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: Concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris (2005) *Water, Air, and Soil Pollution*, 164 (1-4), pp. 119-135.

Okuda, T., Katsuno, M., Naoi, D., Nakao, S., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Lei, Y., Jia, Y. Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006 (2008) *Chemosphere*, 72 (6), pp. 917-924.

PRTR-Es (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes-España) sitio web, 2009. <http://www.prtr-es.es>

Real Decreto 812/2007, de 22 junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Tasic, M., Kolundzija, B. Contribution to the methodology of dry deposition measurements (2001) *Fresenius Environmental Bulletin*, 10 (3), pp. 305-309.