

8 APLICACIÓN DEL SISTEMA DESARROLLADO EN EL ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES

En este capítulo se demostrará la potencialidad de la metodología desarrollada para solucionar problemáticas analíticas reales relacionadas con la contaminación por plomo. La metodología FIA ha sido aplicada en tres situaciones diferentes. En primer lugar se comentarán los resultados obtenidos en el análisis de muestras procedentes de redes de distribución de agua potable. En segundo lugar se describirán los resultados hallados en el análisis de muestras de suelos contaminados por plomo y finalmente se presentan los resultados obtenidos durante un ejercicio de intercomparación en campo en una antigua zona minera.

8.1 APLICACIÓN DEL ANALIZADOR EN LA DETERMINACION DE PLOMO EN AGUA POTABLE

El reglamento de la administración pública del agua en España define una serie de parámetros de calidad exigibles a las aguas para poder ser utilizadas en diferentes aspectos de la vida humana. En concreto, se establecen niveles de concentración límites para diferentes parámetros en aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, aguas de baño, aguas residuales, etc. Todas estas disposiciones reglamentarias implican un seguimiento de los ríos y afluentes así como de los acuíferos para asegurar que se alcanzan los objetivos de calidad planteados. Entre otros, se fijan valores guías de parámetros como pH, color, sólidos en suspensión, temperatura, conductividad, NO_3^- , metales pesados, detergentes aniónicos, pesticidas, etc.

En lo referente al agua potable, el consejo de la Unión Europea define, en su directiva 80/778/CE (del 15 de Julio de 1980), la calidad de las aguas destinadas al consumo público. Esta directiva se

basa en las recomendaciones sobre calidad del agua potable de la organización mundial de la salud (OMS) donde se fija un listado de cantidades máximas de sustancias tóxicas que pueden encontrarse dentro del agua. La misma ha sufrido una reciente modificación (98/83/CE, del 3 de noviembre de 1998) donde se reducen los contenidos de muchos de los componentes no deseados presentes en el agua. En el caso del plomo, el valor máximo fijado en la anterior directiva (50 ppb) es reducido a 10 ppb. Las aguas de consumo deberán cumplir este criterio antes del 2013, con lo cual existe un período de quince años naturales a partir del momento de la promulgación de la norma para permitir la adaptación de las redes de distribución de aguas al nuevo criterio. Actualmente nos encontramos en el quinto año y en este período el valor límite del parámetro plomo se ha reducido ya a 25 ppb.

Por este motivo en los últimos años, los distintos organismos competentes han promovido una paulatina eliminación de las distintas fuentes emisoras de plomo: gasolina, pintura, envases de conservas, etc. En consecuencia en algunos países desarrollados, los niveles medios de plomo en sangre han disminuido drásticamente.

En España la intoxicación por plomo ha sido frecuente debido, básicamente, a la presencia de este elemento en los sistemas de canalización de agua potable [1]. El cumplimiento de la normativa en lo referente a niveles máximos de plomo permitidos en agua potable exige su determinación en el extremo final de la cadena de distribución, es decir en el grifo del usuario. Esto representa un grave problema para las empresas suministradoras de agua ya que serán responsables de la calidad de un agua en dicho punto cuando en realidad no tienen ningún control de la red de distribución interna de los edificios. El amplio parque de edificios antiguos con cañerías de plomo hace inviable, en muchos casos, alcanzar los niveles guías fijados por la normativa. Este problema tiene difícil solución ya que exige la sustitución de los sistemas de canalización de plomo con un coste difícil de asumir en muchas ocasiones. Para minimizar el problema, sería necesario realizar un diagnóstico individualizado de los edificios que potencialmente tienen este tipo de cañerías con el fin de disponer de información que permita emprender las medidas remediadoras necesarias. Hay que tener en cuenta que la lixiviación de plomo de las cañerías depende de un gran número de factores difíciles de controlar como son la acidez y dureza del agua, la temperatura, el tiempo de contacto, etc. Teniendo en cuenta que la composición del agua no es constante a lo largo del tiempo es posible entender la dificultad que, desde un punto de vista analítico, tiene la realización de dichos diagnósticos individualizados. Esta complejidad hace que, hasta el momento, no exista un protocolo oficial de muestreo y determinación de plomo en redes de distribución.

El objetivo de esta primera parte del trabajo ha sido demostrar la aplicabilidad del analizador desarrollado en la determinación de plomo en aguas provenientes de redes de distribución para, posteriormente, aprovechar sus características operacionales en la realización de los diagnósticos individualizados de las viviendas mencionadas anteriormente.

Para la realización de este estudio se realizaron campañas de muestreo en diferentes zonas de la Ciudad de Barcelona, donde, supuestamente, los sistemas de conducción de agua de las viviendas todavía incorporan viejas cañerías de plomo.

8.1.1 Análisis de muestras procedentes de redes de distribución de agua potable.

El protocolo de muestreo consistió en tomar una primera muestra después de haber permanecido cerrada la tubería durante toda la noche y las sucesivas fracciones se tomaron en períodos espaciados de tiempo. Se recolectaron de 10 a 20 muestras en cada campaña. Dichas muestras fueron tratadas con ácido nítrico concentrado de alta pureza (1-5 ml de ácido por cada 100 ml de muestra de agua), posteriormente filtradas y finalmente divididas en dos fracciones. Una ha sido analizada con el primer prototipo desarrollado en la Universidad Autónoma de Barcelona en colaboración con la empresa ADASA SISTEMAS, S.A. y la otra fracción fue analizada en el laboratorio de análisis de la Planta Potabilizadora de Sant Joan Despí utilizando la técnica de Plasma Acoplado Inductivamente con la Espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) o la Absorción Atómica con horno de grafito (GF-AAS).

En el análisis de las muestras utilizando la metodología FIA se realizaron tres inyecciones. La cuantificación se realizó por interpolación en la recta de autocalibrado obtenida antes de analizar las muestras. Este autocalibrado utiliza los ajustes no-lineales de los datos experimentales, se utilizan tres patrones de plomo y se obtienen expresiones como las descritas en el capítulo anterior (Tabla 7.11).

8.1.1.1 Análisis de muestras reales con el analizador AQUAMET sin modificar

Los resultados obtenidos en las primeras campañas con el analizador AQUAMET sin modificar (con preconcentración pero sin canal adicional) mostraron discrepancias respecto a los resultados obtenidos por Absorción Atómica (ver Tabla 8.1 y Tabla 8.2). En realidad se observa que nuestros valores son, en casi todos los casos, por exceso respecto al método de referencia, lo que indica la presencia de una interferencia positiva en la matriz. En las muestras sintéticas se observó una interferencia del ion cobre (ver apartado 7.2.1.1), por lo que se sospecha que esta podría ser la causa de discrepancia de nuestros resultados.

CÓDIGO MUESTRAS	FIA (ppb)	GF-AAS (ppb)
482	137	13.7
363	45	<6
870	57	61.4
347	120	10.6
159	96	45.4
931	154	37.7
506	2241	25.6
730	89	39.9
645	16	25.4
592	39	48.2
333	45	<6
741	65	61.6
904	14	Sin determinar
007	10	Sin determinar

Tabla 8.1: Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo.

CÓDIGO MUESTRAS	FIA (ppb) (RSD)	GF-AAS (ppb)
159	62 (3%)	45
592	39 (5%)	48
645	16 (10 %)	25
870	57 (5%)	61
506	224.1 (5%)	25
730	54 (2%)	39
931	111 (4.1%)	37
333	45 (8%)	6
7	-	-
741	65 (13%)	61
347	81 (5%)	1
904	14 (20%)	-
363	45 (3%)	<0.6
482	95 (4%)	13

Tabla 8.2: Resultados obtenidos en la segunda campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados.

En consecuencia se propuso para futuras campañas el uso del ICP-OES como técnica de referencia para conocer la composición de la muestra en otras especies metálicas distintas del plomo. Este es el caso de la campaña número 3 cuyos resultados se muestran en la Tabla 8.3. Una vez más se obtienen resultados discrepantes respecto al método de referencia y se observa que, en general, todas estas muestras presentan un alto contenido de cobre. No obstante, en algunos casos concretos como la muestra 1 y la 8 también se encuentran resultados discrepantes a pesar de su bajo contenido en cobre, lo que indicaría que este ion no es la única causa de las diferencias entre métodos.

CÓDIGO MUESTRA	FIA (ppb) RSD	ICP-OES (ppb)
1	57 (6 %)	<5 (Cu<10)
2	130 (4 %)	54 (Cu-711)
3	140 (2 %)	48 (Cu-911)
4	150 (3 %)	73 (Cu-520)
5	420 (4 %)	32 (Cu-1526)
6	50 (6 %)	<5 (Cu-606)
7	112 (6 %)	62 (Cu-876)
8	137 (5 %)	88 (Cu-15)
9	85 (2 %)	45 (Cu-941)
10	105 (3 %)	65 (Cu-1419)
11	130 (4 %)	121 (Cu-13)
12	162 (2 %)	162 (Cu-467)

Tabla 8.3: Resultados obtenidos en la tercera campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados, además se presenta una estimación de la concentración de cobre en cada una de las muestras.

A la vista de los resultados obtenidos en estas primeras campañas se decide la introducción de un canal adicional en el sistema FIA para minimizar interferencias. Este canal, como se ha comentado en el apartado 7.2.1.1, consiste en una disolución de $Mg(OAc)_2$ 0.1 M, pH=5 y ácido picolínico 10^{-3} M, el acetato de magnesio nos evita la retención del calcio, mientras que el ácido picolínico se presenta como un buen complejante de cobre, sin modificar apenas la señal del plomo.

8.1.1.2 Análisis de muestras reales después de modificado el analizador

A partir de entonces se realizaron sucesivas campañas a fin de demostrar que las modificaciones realizadas en el prototipo del analizador, eran consistentes y adecuadas para llevar a cabo la determinación del plomo. No obstante, en las primeras muestras recibidas (ver Tabla 8.4), el cobre se encontraba a un nivel de concentración inferior a los 15 ppb, con lo cual no se pudo comprobar la efectividad de la introducción del canal adicional en el sistema de medida.

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP-OES (ppb)
1	$H=68.82+29.42 \cdot \log(x+0.011)$	A	23.1	17 (0.2 %)	<5
		SOB	32.2	45 (0.2 %)	37
		B	27.1	28 (0.8 %)	36
		DIP	23.5	18 (0.3 %)	15
2	$H=71.12+31.45 \cdot \log(x+0.012)$	C	35.9	64 (0.3 %)	80
		D	43.8	122 (0.3 %)	141
		LAV 8	48.0	175 (0.7 %)	194
		SAF 9	46.9	158 (1 %)	174
		VIC 48	57.0	344 (1 %)	398

Tabla 8.4: Cuarta campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados.

Como puede observarse en esta campaña se obtuvo una buena correlación de resultados entre los dos métodos, lo que indicaría una vez más el importante papel del cobre como interferente.

Los resultados obtenidos en la quinta campaña (Tabla 8.5) demuestran las mejoras en las cuantificaciones que provocan las modificaciones instrumentales introducidas en el sistema FIA. Todas las muestras de esta campaña presentan un alto contenido en cobre y sin embargo se obtienen resultados coincidentes respecto al método de referencia. Esto confirma que el canal adicional ha sido capaz de minimizar las interferencias de la matriz, y se obtienen incluso algunos resultados (muestras 1, 10 y 12) por defecto respecto a los encontrados por el método de referencia.

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP (ppb)
1	$H=67.36+30.64 \cdot \log(x+0.013)$	1	55.0	383 (1 %)	441 (Cu-517)
		2	35.8	80 (1 %)	85 (Cu-371)
		3	48.6	231 (2 %)	187 (Cu-800)
		4	46.4	192 (3 %)	162 (Cu-530)
2	$H=70.85+30.21 \cdot \log(x+0.0112)$	5	61.3	469 (5 %)	430 (Cu-630)
		6	53.4	254 (4 %)	202 (Cu-360)
		7	50.5	200 (2 %)	180 (Cu-246)
		8	48.8	175 (3 %)	163 (Cu-443)
3	$H=72.40+31.62 \cdot \log(x+0.014)$	9	45.3	125 (2 %)	103 (Cu-220)
		10	52.8	225 (5 %)	255 (Cu-463)
		11	46.7	140 (2 %)	121 (Cu-234)
		12	43.2	105 (0.1 %)	165 (Cu-720)

Tabla 8.5: Quinta campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados, además se presenta una estimación de la concentración de cobre en cada una de las muestras.

Las siguientes campañas (Tabla 8.6 - Tabla 8.8) corroboran las conclusiones antes comentadas. Los resultados obtenidos para las cincuenta y dos muestras que constituyen las campañas sexta, séptima y octava son concordantes con los obtenidos por ICP y sólo se obtienen ligeras discrepancias que se han sombreado en gris en las tablas.

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP (ppb)
1	$H=71.92+31.31 \cdot \log(x+0.0097)$	1	39.2	80 (0.1 %)	74 (Cu-817)
		2	46.9	150 (1 %)	154 (Cu-1371)
		3	54.5	270 (0.1 %)	215 (Cu-800)
		4	57.2	523 (2 %)	350 (Cu-1538)
2	$H=70.71+32.21 \cdot \log(x+0.0124)$	5	51.7	243 (0.5 %)	206 (Cu-690)
		6	42.4	120 (0.1 %)	70 (Cu-16)
		7	41.4	110 (1 %)	161 (Cu-1264)
		8	51.0	230 (1 %)	221 (Cu-443)
3	$H=71.60+31.91 \cdot \log(x+0.010)$	9	23.65	22 (0.2 %)	< 5 (Cu-220)
		10	48.3	176 (0.5 %)	202 (Cu-463)
		11	50.3	203 (0.2 %)	-
		12	56.23	320 (0.1 %)	389 (Cu-720)

Tabla 8.6: Sexta campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados, además se presenta una estimación de la concentración de cobre en cada una de las muestras.

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP (ppb)
1	$H=72.52+32.36 \cdot \log(x+ 0.0118)$	1	33.3	50 (1 %)	55
		2	30.2	36 (1 %)	43
		3	30.0	35 (0.1 %)	38
		4	26.2	25 (2 %)	29
2	$H=70.32+31.13 \cdot \log(x+ 0.0106)$	5	27.1	30 (0.5 %)	38
		6	33.6	55 (0.1 %)	49
		7	27.1	30 (1 %)	22
		8	27.1	30 (1 %)	18
3	$H=73.29+33.44 \cdot \log(x+ 0.0119)$	9	27.3	30 (0.2 %)	16
		10	34.3	55 (0.5 %)	56
		11	30.6	40 (0.2 %)	45
		12	27.3	30 (0.1 %)	32

Tabla 8.7: Séptima campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres replicados.

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP (ppb)
1	$H=75.09+35.25 \cdot \log(x+ 0.012)$	1	33.0	51 (5 %)	62
		2	33.7	54 (0 %)	81
		3	44.5	125 (5 %)	186
		4	38.0	76 (1 %)	103
		5	19.8	14.3 (4 %)	16
2	$H=69.40+33.64 \cdot \log(x+ 0.014)$	6	17.6	14.8 (5 %)	5
		7	18.3	16.1 (3 %)	21
		8	23.1	28 (3 %)	40
		9	13.2	< 10	< 5
		10	12.0	< 10	< 5
3	$H=70.90+35.89 \cdot \log(x+0.015)$	11	11.9	< 10	< 5
		12	12.0	< 10	6
		13	15.7	14.7 (5 %)	30
		14	23.3	27.4 (3 %)	35
		15	26.1	37.6 (2 %)	44
4	$H=73.90+37.89 \cdot \log(x+ 0.018)$	16	27.1	38.8 (1 %)	68
		17	31.4	57.7 (1 %)	76
		18	31.7	57.5 (4 %)	73
		19	30.5	51 (3 %)	83
		20	15.3	10 (2 %)	27

CALIBRADOS	EXPRESIONES AJUSTADAS	CÓDIGO MUESTRA	SEÑAL (mV)	FIA (ppb) RSD	REFERENCIA ICP (ppb)
5	$H=71.20+34.09 \cdot \log(x+ 0.0146)$	1-A	25.9	32 (3 %)	36
		2-A	21.0	18 (3 %)	18
		3-A	18.7	14 (3 %)	10
		4-A	19.1	14.7 (5 %)	13
6	$H=72.70+33.32 \cdot \log(x+ 0.0116)$	5-A	26.0	27 (1 %)	17
		6-A	29.6	38 (2 %)	37
		7-A	31.8	47 (2 %)	46
		8-A	32.6	51 (3 %)	49

Tabla 8.8: Octava campaña de muestreo. Los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar relativa de tres o más replicados.

La exactitud del sistema FIA desarrollado se evalúa estadísticamente por comparación respecto del método de referencia. Para ello se utilizarán dos tests estadísticos comunes como son: el test de student para parejas de muestras y la comparación de dos métodos por regresión lineal [2]. En el primer criterio estadístico, se plantea la hipótesis de si las diferencias entre los pares de muestras son significativamente diferentes de cero para un nivel de confianza del 95 %. Si el valor calculado para el estadístico t resulta inferior al valor crítico tabulado no es posible establecer diferencias significativas entre los pares de datos. En el método de la regresión lineal se calculan la pendiente y la ordenada por regresión directa de los valores obtenidos frente a los de referencia, así como sus intervalos de confianza al 95 %. La comparación es satisfactoria cuando la pendiente incluye estadísticamente el valor teórico de 1 y la ordenada el valor teórico de 0. Este método es más adecuado cuando las muestras presentan un intervalo de concentración elevado [2].

Ambos tests (Tabla 8.9) muestran que no existen diferencias significativas entre el método nuevo desarrollado y el método de referencia, por lo que se concluye que el sistema FIA desarrollado genera resultados exactos para la determinación de plomo en redes de distribución.

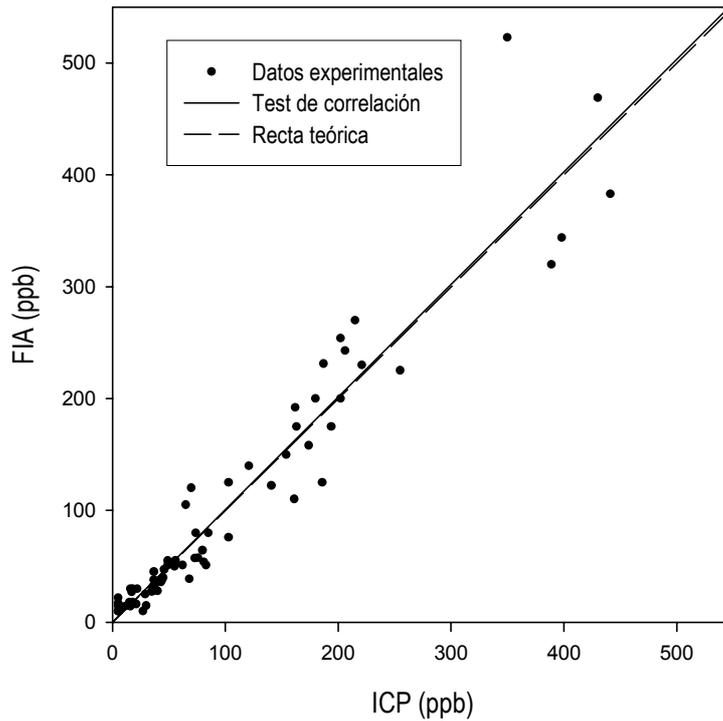


Figura 8.1: Comparación por regresión lineal de los datos experimentales.

TEST ESTADÍSTICO	VALOR DE LOS PARÁMETROS (AL 95 %)	EXISTEN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS AL 95 % DE CONFIANZA?
Prueba t por parejas	$t_{cal}=-0.15$, $t_{tab.}=1.96$; $ t_{cal} <t_{tab}$	No
Regresión directa FIA vs ICP	ordenada= -0.265 ± 10.36 pendiente= 1.006 ± 0.07 $r=0.9574$	No

Tabla 8.9: Comparación estadística de los resultados.

8.1.2 Perspectivas Futuras

Llegado a este punto podemos concluir que nuestro sistema FIA resulta una alternativa ventajosa, frente a las metodologías actualmente utilizadas para la determinación de plomo, ya que es un sistema que no sólo genera buenos resultados, sino que es una técnica de bajo coste, robusta, automática y que puede ser usada para la detección de episodios de contaminación in-situ y en tiempo real.

En el caso que ahora nos ocupa, se prevé que en un futuro nuestro equipo permita el diagnóstico del estado de las conducciones de los edificios en lo relativo a los niveles de plomo. Previamente sería necesaria la implantación de un sistema de muestreo adecuado similar al que se propone en la Figura 8.2.

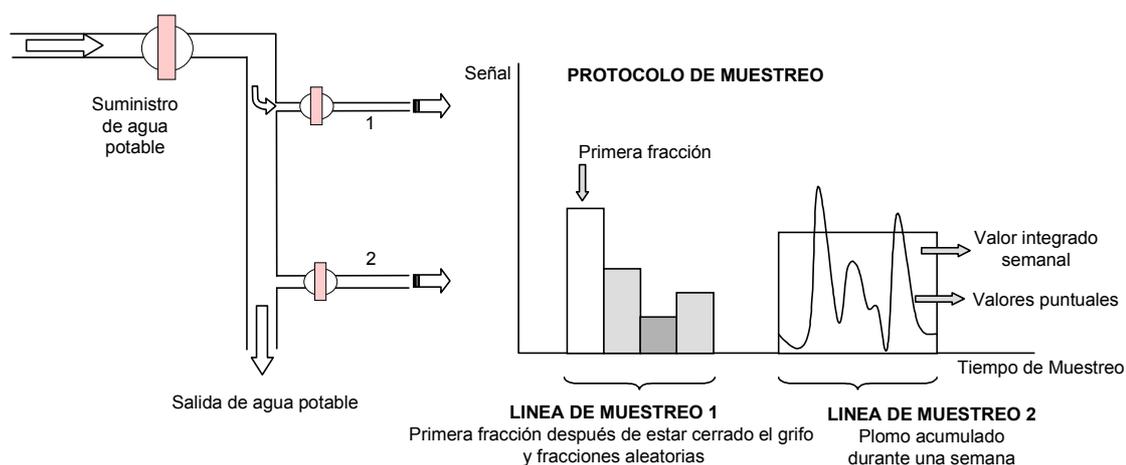


Figura 8.2: Protocolo de muestreo.

Esta sistemática de muestreo tiene en cuenta que la directiva exige información representativa y reproducible de la cantidad total de plomo ingerida por el usuario, con lo cual se hace necesario la determinación no sólo de valores promedios semanales sino también de los valores punta que puedan provocar efectos adversos para la salud. Una primera medida corresponderá a valores promedios semanales. Se realizará un muestreo, en todo momento, de una fracción proporcional del agua consumida que se hará pasar por la columna preconcentrando todo el plomo evacuado a través de la conducción a lo largo de una semana. Su posterior determinación permitirá obtener un valor promedio semanal (muestreo proporcional-línea de muestreo 2). La segunda determinación, llevada a cabo con el mismo analizador, nos permitirá obtener valores de concentración en tiempo casi real (muestreo aleatorio-línea de muestreo 1). Este subsistema permitirá la detección de niveles de concentración puntualmente elevados de plomo (picos) en aguas.

El objetivo básico de futuros estudios será el desarrollo de un instrumento analítico de idénticas prestaciones al desarrollado en esta memoria, pero de pequeñas dimensiones, que incorporado en redes de distribución, permita la monitorización del plomo lixiviado por las conducciones. Este sistema deberá realizar medidas *in-situ* y de manera automática, permitiendo la realización de dos tipos de determinaciones siguiendo las recomendaciones de la normativa comunitaria vigente.

8.2 APLICACIÓN DEL ANALIZADOR EN LA DETERMINACION DE PLOMO EN MUESTRAS PROCEDENTES DE SUELOS CONTAMINADOS

La empresa Met-Mex Peñoles fundada en 1889 se encuentra ubicada en la ciudad de Torreón, Coahuila, se dedica a la fundición primaria de plomo y otros metales. Actualmente procesa una 500.000 toneladas por año de minerales para producir 180.000 toneladas por año de plomo metálico. El proceso de producción consiste en etapas de sinterizado para la eliminación del dióxido de azufre, fundición en hornos de soplo de donde se obtiene el plomo impuro y el posterior refinamiento donde se obtiene el plomo puro y otros metales. A finales de 1998 se dieron a conocer estudios que indicaban altos niveles de plomo en la sangre de la población infantil en la Ciudad de Torreón, Coahuila, particularmente en los alrededores de la planta Met-Mex Peñoles, S.A.

El impacto ambiental derivado del funcionamiento de las instalaciones es resultado de la emisión de partículas suspendidas con alto contenido de plomo. Estas son generadas, principalmente, en las etapas de manipulación de concentrados, sinterizado y fundición. Estas partículas también pueden contener concentraciones elevadas de otros metales tóxicos como el arsénico y el cadmio, cuyos niveles en el polvo alcanzaban valores del orden 800 $\mu\text{g/g}$ y 1497 $\mu\text{g/g}$ respectivamente (valores muy por encima de lo legalmente permitido).

Durante décadas la falta de control, fundamentalmente, en la manipulación de los concentrados de plomo y el proceso de su fundición dio como resultado una acumulación de plomo en la zona a la cual estuvo expuesta la población. En concreto se hallaron altos niveles de plomo en la población infantil (superiores a los 10 $\mu\text{g/dl}$) dados a conocer por parte de la PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente). De acuerdo con esta organización las emisiones de Met-Mex Peñoles a través de sus chimeneas eran de 0.150 toneladas de plomo por día. A éstas había que añadirles las emisiones descontroladas o fugitivas (sinterizado, molienda, manejo de materiales, carga y descarga en los hornos de soplo, descarga de material fundido, etc.) las cuales eran las principales responsables de la contaminación.

Todo esto impulsó la implantación de un plan de acción corrector a la empresa para intentar reducir sus emisiones de contaminantes. Dentro de este plan y con el fin de limitar los niveles de emisión de partículas suspendidas, se le impuso una reducción temporal de su producción en un 50 %. Una vez que la empresa controlase las emisiones fugitivas, cumpliera con el programa de limpieza de la zona y mejorase la calidad del aire, se reanudaría el ritmo de producción habitual. Este hecho tuvo lugar a finales del año 2000.

Fue en este mismo año cuando se inició un convenio de colaboración entre la Universidad Autónoma de Barcelona, el Instituto Tecnológico de la Laguna (Peñoles) y la empresa Met-Mex Peñoles cuyo objetivo era el desarrollo de sistemas de análisis de metales pesados para el seguimiento de las tareas de limpieza y remediación de los suelos.

8.2.1 Análisis de muestras de suelos. Primera Campaña 2000

En el marco de este convenio se decidió realizar campañas de muestreo de la capa superficial del suelo (básicamente polvo) en un número significativo de localizaciones entorno a la planta de procesamiento para ser analizadas utilizando nuestro sistema FIA.

Dichas muestras son sometidas a un tratamiento previo (digestión ácida en horno de microondas), tal y como se ha descrito en el capítulo de experimental (apartado 3.1.2). Paralelamente, las muestras se analizaron utilizando las técnicas de Plasma Acoplado Inductivamente con la Espectrometría de Masas (ICP-MS) y la Absorción Atómica con llama (F-AAS) como métodos de referencia con la finalidad de validar nuestro sistema de medida.

Una primera serie de muestras fue analizada utilizando el sistema FIA sencillo, o sea el sistema bicanal sin la etapa de preconcentración. Se realizaron calibrados manuales con el analizador AQUAMET omitiendo la etapa de preconcentración. La eliminación de la etapa de preconcentración se realizó debido a que los contenidos de plomo esperados eran muy elevados

La manera de proceder fue la siguiente, se tomó 1 ml de cada muestra y se enrasó hasta 50 ml con agua Mili-Q. Posteriormente, se inyectó la muestra por triplicado y las alturas de pico obtenidas fueron interpoladas en el calibrado realizado antes de efectuar las medidas. Los niveles de concentración en disolución encontrados para cada una de ellas aparecen en la Tabla 8.10, así como los valores obtenidos utilizando la absorción atómica de llama. En la tabla también aparecen los resultados, en ppm, respecto a la muestra original, teniendo en cuenta que la relación inicial fue 0.5 g de muestra sólida en 50 ml de agua destilada.

Los resultados de esta primera serie de 16 muestras analizadas nos confirmaron la existencia de altos niveles de plomo en áreas cercanas a la planta metalúrgica.

CÓDIGO MUESTRAS	FIA C (ppm)	FIA C (ppm)*	FIA C (mg/Kg)	F-AAS C (ppm)
1	20.62 (2 %)		2062	23.18
2	112 (4 %)	12.51 (2 %)	1251	15.74
3	13.33 (3 %)		1333	11.64
8	130 (3 %)	58.63 (3 %)	5863	47.44
9	70.4 (3 %)	17.90 (2 %)	1790	16.46
10	24.65 (3 %)		2465	23.79
11	25.89 (2 %)		2589	33.63
14	17.85 (2 %)		1785	16.57
15	230 (3 %)	16.53 (3 %)	1653	21.44
17	13.23 (3 %)		1323	12.18
20	159 (2 %)	23.74 (2 %)	2374	24.5
21	30.66 (3 %)		3066	30.25

CÓDIGO MUESTRAS	FIA C (ppm)	FIA C (ppm)*	FIA C (mg/Kg)	F-AAS C (ppm)
22	175 (4 %)	61.12 (2 %)	6112	47.39
23	177.14 (4 %)		17714	162.17
24	96.2 (3 %)	14.42 (2 %)	1442	11.88
26	28.59 (2 %)		2859	29.83

Tabla 8.10: Muestras de suelos, primera campaña. Los valores que aparecen en paréntesis representan la desviación estándar relativa de tres replicados. * valor obtenido después de realizar la adición estándar.

Las muestras que aparecen sombreadas en la Tabla 8.10, arrojaron valores superiores a los obtenidos por el método estándar. El análisis de estas muestras por ICP-MS reveló altas concentraciones de zinc, aluminio y calcio, estos iones se mostraron como no interferentes al nivel de concentración ensayado (ver análisis de interferencias, capítulo 6). No obstante, al encontrarse a concentraciones como mínimo dos ordenes de magnitud superiores a las ensayadas, no es descartable que causen interferencia.

Se decide entonces la cuantificación de estas muestras por el método de la adición estándar. Esta técnica de calibrado se aplica para muestras con matrices interferentes difíciles de reproducir, ya sea por desconocimiento de la misma o por su complejidad, y que por tanto no pueden ser analizadas con la técnica de calibrado habitual. En potenciometría se va añadiendo a la muestra, volúmenes perfectamente conocidos de una disolución patrón de analito hasta provocar una variación, si el ion es divalente, de 20 mV. Los volúmenes de patrón añadidos suelen ser pequeños para minimizar los efectos de dilución. La representación de la Figura 8.3 nos permite calcular por extrapolación la concentración del analito en la muestra.

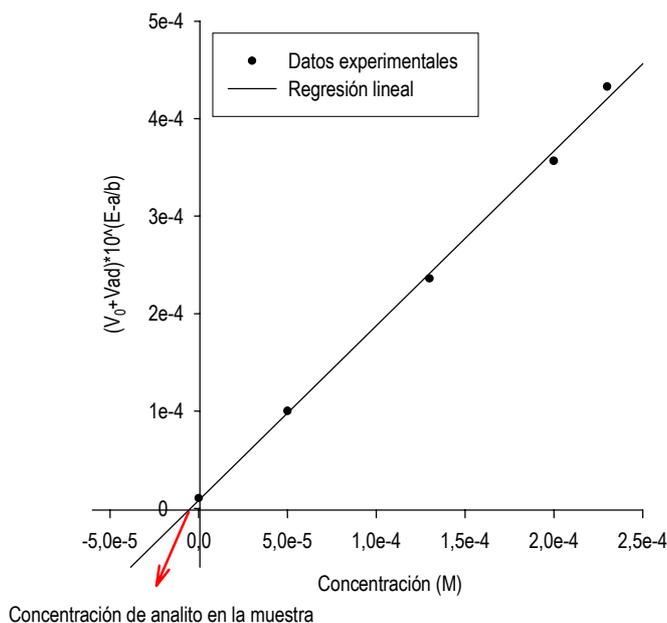


Figura 8.3: Representación de la adición estándar realizada a una de las muestras.

Para las cinco muestras así analizadas se encuentran valores concordantes con el método de referencia, lo que confirma una interferencia positiva por parte de la matriz.

Una comparación estadística de los resultados obtenidos por ambos métodos nos permite concluir que no existen diferencias significativas entre los mismos. Los resultados se muestran en la Tabla 8.11.

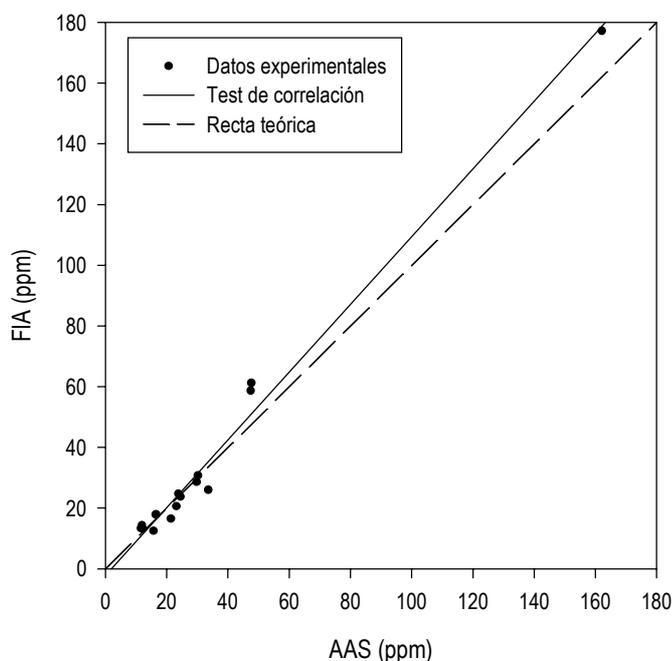


Figura 8.4: Comparación por regresión lineal de los datos experimentales.

MÉTODO ESTADÍSTICO	VALOR DE LOS PARÁMETROS (AL 95 %)	EXISTEN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS AL 95 % DE CONFIANZA?
Prueba t por parejas	$t_{cal}=-1.12$, $t_{tab.}=2.14$; $ t_{cal} <t_{tab}$	No
Regresión directa FIA vs AAS	ordenada= -2.012 ± 3.787 pendiente= 1.115 ± 0.078 $r=0.995$	No

Tabla 8.11: Análisis estadístico de los resultados.

Al analizar detalladamente los resultados obtenidos (columna 4 en la Tabla 8.10) se observa que todas las muestras presentan un contenido claramente superior al que establece la Dirección General de Salud Ambiental (DGSA) para la calidad de los suelos Mexicanos, la cual fija un valor máximo de 280 mg/Kg.

8.2.2 Análisis de muestras de suelos. Segunda Campaña 2002

En vista del importante problema de contaminación existente, a finales del año 2001, la empresa invirtió más de 15 millones de dólares en nuevos equipos anticontaminantes, equipos de ventilación, captación de polvos, sistemas de monitoreo y procedió a confinar las áreas de producción.

Estas medidas han surtido efecto tal y como demuestra la reducción de los niveles de plomo encontrados en infantes y la evolución de las emisiones que se muestra en la Figura 8.5. Se observa que solamente en la estación de Aduana se detectan aún niveles superiores a los marcados por la normativa mexicana (línea roja horizontal en el gráfico). La disminución de los niveles de plomo emitidos a la atmósfera es esperable que tenga una repercusión positiva en los niveles de plomo depositados en el suelo.

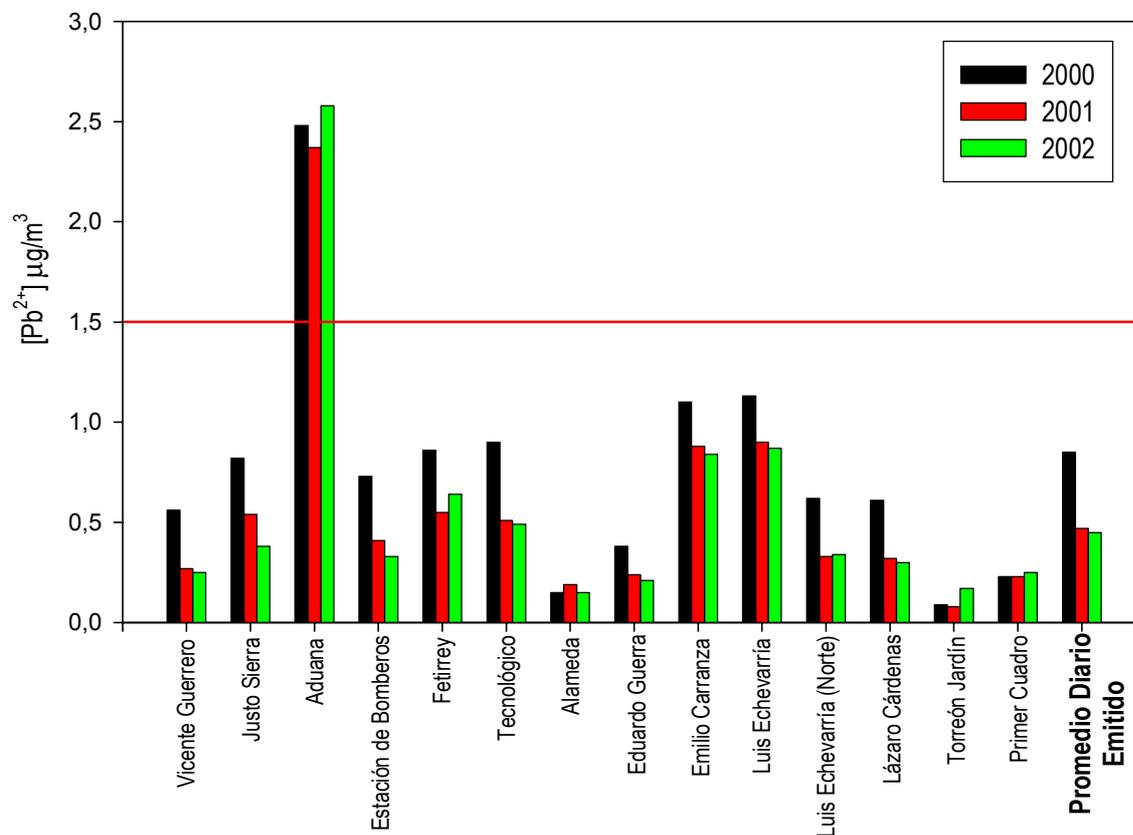


Figura 8.5: Concentración de plomo en el aire en diferentes redes de monitoreo.

Es en este contexto donde se engloba el segundo muestreo que tiene como finalidad verificar la disminución del contenido de plomo en los suelos de la zona. Se tomaron muestras en los mismos puntos que el año anterior con la finalidad de comparar los resultados.

Estas segundas muestras se analizan utilizando el analizador con preconcentración modificado mediante la introducción de un canal adicional (ver apartado 7.3). Se propone el uso de este sistema atendiendo a que el contenido de plomo en las muestras es esperable que sea menor. Así

mismo, este sistema elimina posibles interferencias lo que hace posible la interpolación directa sin necesidad de adición estándar. El tratamiento de la muestra consistió en una digestión ácida y una posterior dilución de 1 ml de muestra en 100 ml de agua Mili-Q. En la Tabla 8.12 aparecen los niveles de concentración en disolución encontrados para cada una de las muestras analizadas, también se representan los resultados, en ppm, respecto a la muestra original, teniendo en cuenta la relación inicial de 0.5 g de muestra sólida en 50 ml de agua bidestilada.

CÓDIGO MUESTRAS	FIA C (ppm) RSD	FIA C(mg/Kg)	F-AAS (ppm) RSD	ICP-MS (ppm) RSD
1	4.26 (2 %)	426	4.49 (4 %)	4.4 (0.6 %)
2	6.23 (3.4 %)	623	5.77 (4 %)	6.5 (0.7 %)
3	9.42 (2.7 %)	942	8.08 (3 %)	8.9 (0.8 %)
4	2.15 (2.4 %)	215	1.49 (13 %)	1.4 (0.7 %)
5	5.09 (1.3 %)	509	4.78 (3 %)	5.3 (0.6 %)
6	2.64 (3.4 %)	264	2.61 (24 %)	3.4 (0.6 %)
7	3.57 (6 %)	357	3.41 (3 %)	3.7 (0.6%)
8	43.32 (5 %)	4332	38.77 (4 %)	38.5 (3.1 %)
9	18.79 (3.6 %)	1879	20.93 (1 %)	18.8 (1.7 %)
10	0.65 (0.1 %)	65	0.6 (4 %)	0.6 (0.7 %)
11	5.68 (5 %)	568	4.23 (1 %)	4.5 (0.6 %)
12	12.05 (2 %)	1205	13.59 (17 %)	17.9 (1.6 %)
13	1.99 (3 %)	199	1.64 (10 %)	1.6 (0.7 %)
14	17.07 (2.7 %)	1707	18.91 (5 %)	17.8 (1.6 %)
15	2.95 (3.7 %)	295	2.51 (25 %)	2.2 (0.6 %)
16	1.36 (4 %)	136	1.56 (2 %)	1.6 (0.5 %)
17	10.08 (2.5 %)	1008	9.14 (18 %)	8.4 (0.6 %)
18	11.01 (3 %)	1101	9.34 (1 %)	9.1 (0.6 %)
19	2.96 (1.5 %)	296	3.44 (6 %)	3.5 (0.5 %)
20	24.5 (4 %)	2450	24.47 %)	23.8 (1.6 %)
21	17.44 (4 %)	1744	16.15 (%)	16.8 (1.2 %)
22	41.36 (1.7 %)	4136	37.79 (1 %)	39.1 (2.9 %)
23	90.89 (2.4 %)	9089	87.03 (2 %)	81.1 (5.5 %)
24	6.45 (5 %)	645	5.27 (1 %)	5.5 (0.5 %)
25	3.72 (3.7 %)	372	4.51 (5 %)	4.4 (0.5 %)
26	16.25 (2.3 %)	1625	16.97 (3 %)	17.1 (1.2 %)
27	1.05 (1 %)	105	0.94 (8 %)	0.9 (0.5 %)
28	5.47 (2 %)	547	4.70 (9 %)	4.3 (0.5 %)
29	3.4 (2 %)	340	3.06 (2 %)	3.0 (0.5 %)
30	5.79 (0.1 %)	579	4.98 (4 %)	4.8 (0.5 %)

Tabla 8.12: Muestras de suelos, segunda campaña. Los valores que aparecen en paréntesis representan la desviación estándar relativa de tres replicados.

Como puede observarse los resultados obtenidos para las 30 muestras analizadas se corresponden en todos los casos con los obtenidos por los métodos de referencia y además en ningún caso ha sido necesaria la calibración por adición estándar. Esto representa una mejora substancial de la funcionalidad del equipo, permitiendo una mayor automatización del procedimiento analítico, ya que el método de interpolación sobre la recta de autocalibrado es más simple que cuando se utiliza la adición estándar.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos mediante el sistema FIA y la Absorción Atómica demuestra que no existen diferencias significativas entre ambos resultados (ver Tabla 8.13).

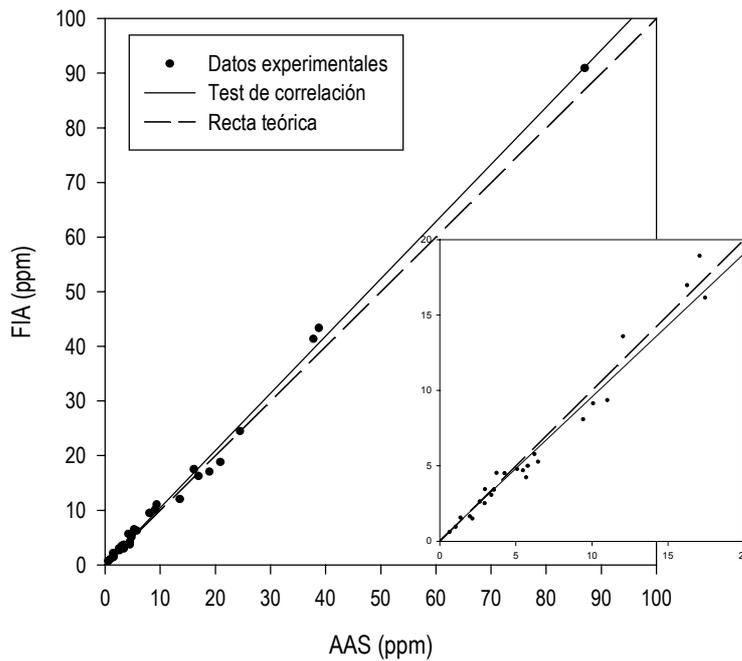


Figura 8.6: Comparación por regresión lineal de los datos experimentales. Se muestra una ampliación del tramo comprendido entre 0 y 20 ppm.

MÉTODO ESTADÍSTICO	VALOR DE LOS PARÁMETROS (AL 95 %)	EXISTEN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS AL 95 % DE CONFIANZA?
Prueba t por parejas	$t_{cal} = -2.01, t_{tab} = -2.04; t_{cal} < t_{tab}$	No
Regresión directa FIA vs AAS	ordenada = -0.022 ± 0.574 pendiente = 1.04 ± 0.027 $r = 0.997$	No

Tabla 8.13: Análisis estadístico de los resultados.

8.2.3 Discusión de los resultados de ambas campañas de muestreo

En la Figura 8.7 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en las dos campañas realizadas en algunas de las zonas muestreadas. Se observa que, una vez puestas en marcha las tareas de remediación y limpieza, las concentraciones de plomo existente en el suelo han

disminuido notablemente, sólo en muy pocos casos se han incrementado los contenidos respecto a la primera campaña. No obstante, en todos los puntos muestreados se supera la actual normativa vigente para suelos (línea roja horizontal en el gráfico).

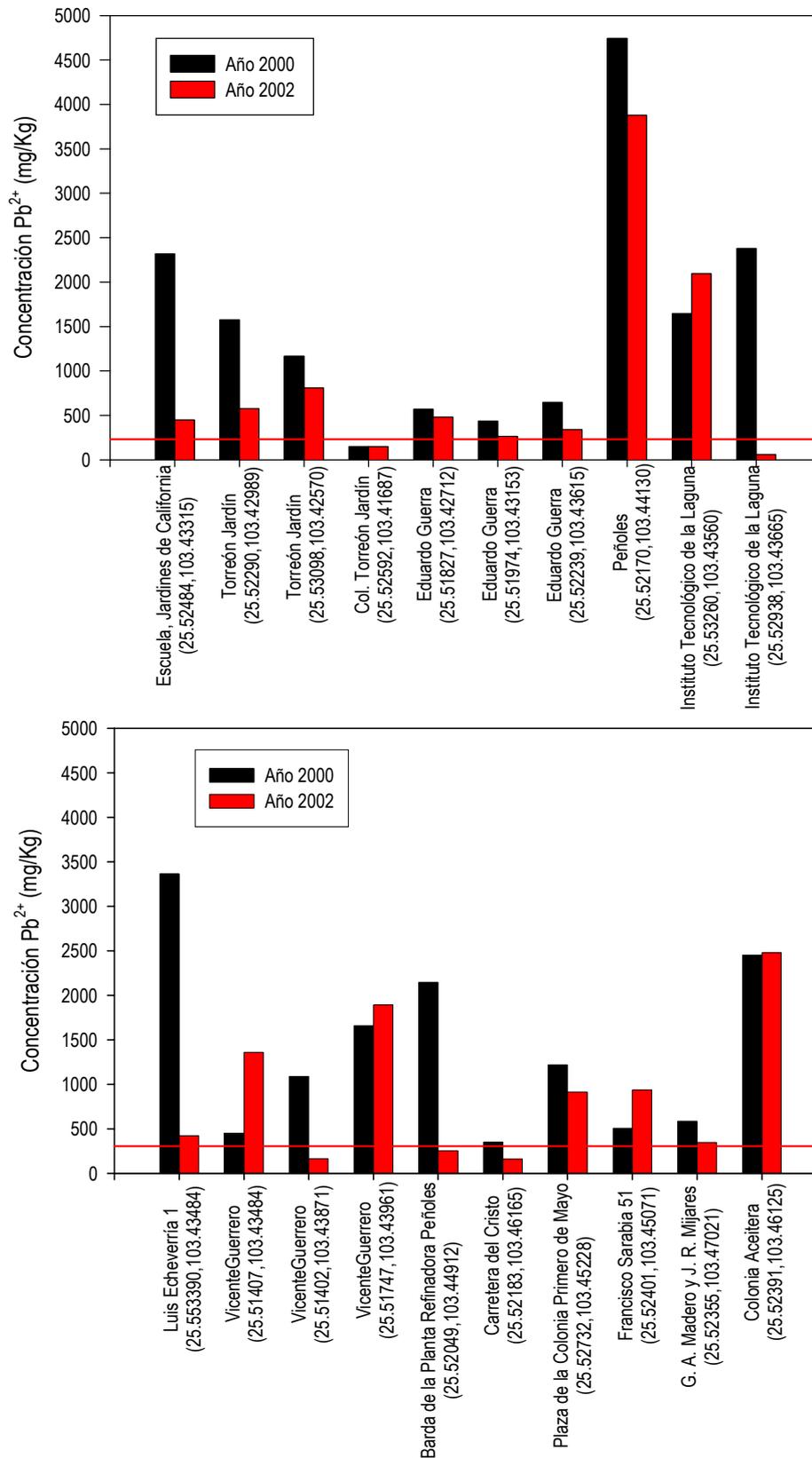


Figura 8.7: Comparación de los resultados obtenidos en las dos campañas de muestreo, en alguna de las zonas muestreadas.

Para una mejor interpretación de los resultados se ha realizado una distribución geográfica de las muestras analizadas en el terreno donde fueron tomadas, utilizando el programa Miramon (literalmente *World Watcher*). Este es un sistema de información geográfica (*Geographic Information System, GIS*) y un software de sensado remoto para plataformas de Microsoft Windows (ver Figura 8.8). En la misma se representan las coordenadas de los puntos muestreados, y se utilizan 16 colores, uno para cada una de las 16 clases en que se ha dividido el rango de concentraciones detectadas. Este va desde 45 a 16000 ppm de Pb. El valor mínimo se ha asignado a la clase con menor concentración de plomo (límites de clase: 45-1055 ppm de Pb, aproximadamente).

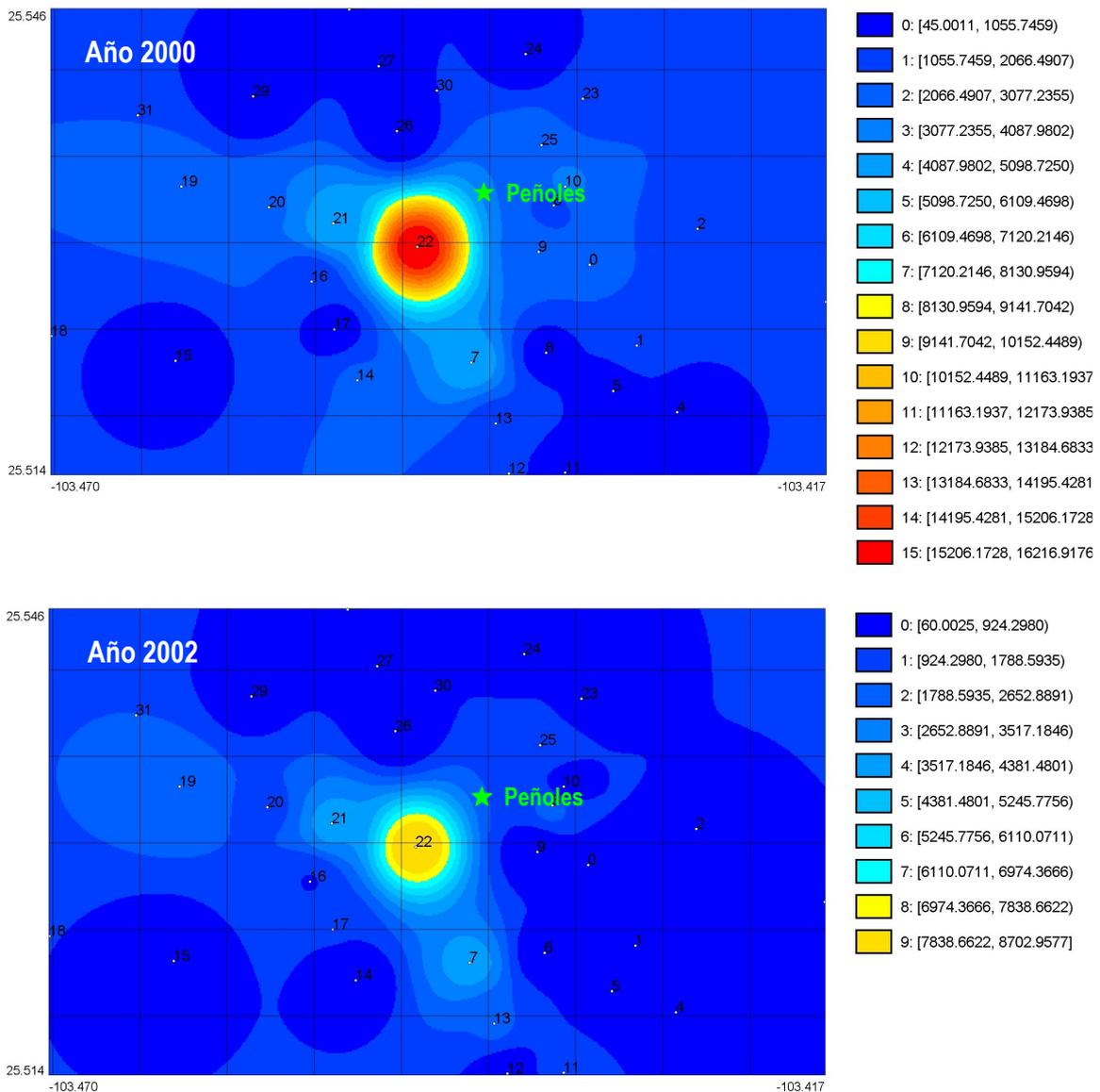


Figura 8.8: Distribución de las muestras analizadas en el terreno.

Al comparar ambos gráficos se puede observar que los altos niveles de concentración, representados a partir del color 9 han desaparecido en la figura que representa el año 2002. Se observa además que la mayoría de las muestras se encuentran en áreas de color azul intenso, lo cual se corresponde con la zona de menor concentración de plomo.

Los vientos predominantes en la región también juegan un papel importante en la distribución del plomo sobre el terreno. En la Figura 8.9 se muestra la dirección anual promediada del viento durante el año 2001. En ella se puede apreciar que el viento estuvo soplando mayoritariamente en dirección suroeste-noroeste, aunque eso no parece reflejarse en unos mayores niveles de concentración en dicha dirección. Un estudio mas detallado de la rosa de los vientos permite explicar este hecho. Los vientos dominantes en dirección suroeste-noroeste son débiles y de poca intensidad lo que limita el arrastre de partículas con alto contenido de plomo. En cambio, aunque el promedio anual de los vientos en dirección norte-sur ha sido menor, estos son de una mayor intensidad lo que favorece el arrastre de las partículas y su deposición en esa dirección.

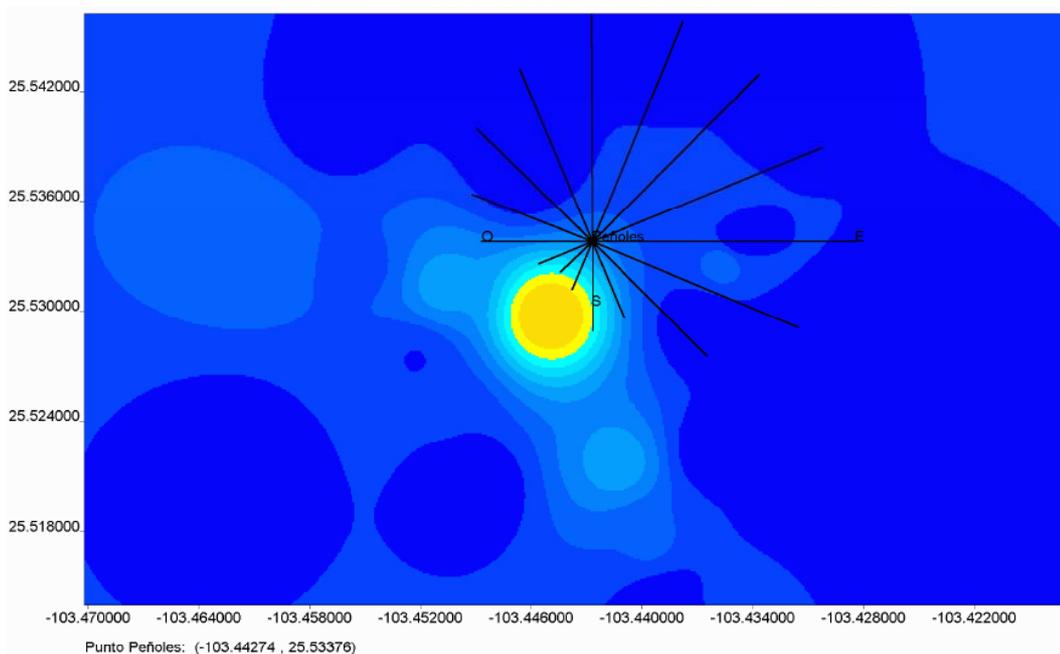


Figura 8.9: Rosa de los vientos 2001, superpuesta en un plano del terreno.

Actualmente la empresa continúa con su programa de actuación, para reducir de manera considerable las emisiones atmosféricas, pero aún son muchos los esfuerzos que hay que realizar con la finalidad de lograr eliminar los altos niveles que aún existen en los suelos, superiores en todos los casos a los 280 mg/Kg legislados.

En general podemos concluir que nuestro sistema FIA resulta adecuado para seguir la evolución del problema en esta zona, además el método representa una eficaz alternativa en algunos casos y complementaria en otros a los equipos convencionales de uso en los laboratorios de control analítico.

8.3 ENSAYO EN CAMPO DEL ANALIZADOR DE PLOMO EN LA DETERMINACION DE MUESTRAS DE AGUAS, SUELOS Y LODOS CONTAMINADOS

En este apartado se describirán los resultados obtenidos en el análisis de muestras procedentes de Aznalcóllar, Sevilla. En esa zona se encontraba una antigua mina de extracción y tratamiento de pirita, propiedad de la empresa BOLIDEN-APIRSA la cual estuvo en activo desde 1975 hasta 1999. El cierre fue debido al accidente de trascendentales consecuencias ambientales que tuvo lugar en el año 1998, cuando se produjo la rotura del muro de contención de la balsa de estériles (ver Figura 8.10). El contenido de la balsa, procedente del lavado de pirita, estaba constituido básicamente por sólidos sedimentados y aguas ácidas con diversos contenidos metálicos en disolución, lo cual trajo como consecuencia inmediata la contaminación de los ríos Agrio y Guadiamar.



Figura 8.10: Fotografía que muestra la rotura del muro de contención de la balsa de estériles .

El *SENSPOL*^{*}, está formado por una red de laboratorios, los cuales organizaron recientemente un Workshop bajo el título “*Senspol Technical Meeting on sensors for characterization and monitoring of contaminated site*” en las cercanías de esta mina. El objetivo de este evento era evaluar el potencial de diversas metodologías analíticas en la caracterización de muestras de la zona contaminada. Este ejercicio se llevó a cabo como parte de un proyecto europeo sobre el desarrollo e investigación de nuevos métodos para la detección y control “in situ” de metales pesados tóxicos, en suelos, sedimentos y aguas subterráneas (DIMDESMOTOM ref EVK1-CT-1999-00002). Las

^{*} Sensor for monitoring water pollution from contaminated land, landfills and Sediments

metodologías analíticas presentadas tenían en común una cierta automatización y la capacidad de realizar medidas in situ y en tiempo real. El ejercicio consistió en el análisis de diversas muestras de diferente origen y pretratamiento. Se tomaron muestras de suelos y se sometieron a un protocolo de extracción secuencial utilizando varias disoluciones con un poder extractante creciente con el objetivo de disolver de la forma más selectiva posible las porciones de metales pesados asociados a fracciones definidas. En concreto estas muestras fueron extraídas utilizando agua Milli-Q en la primera extracción, posteriormente el residuo sólido se extrae utilizando ácido acético 0.1 M y finalmente una porción de este residuo sólido es tratada con agua regia. También se analizaron cuatro muestras de agua procedentes de la entrada y la salida de la mina, con el fin de evaluar la capacidad de eliminación de metales por parte de la planta depuradora allí existente. Todas las muestras con y sin pretratamiento fueron tomadas por la organización y distribuidas entre los distintos participantes del evento.

La metodología analítica desarrollada en esta memoria reúne toda una serie de características (simplicidad, robustez, fiabilidad, automatización,) que la hacen adecuada para afrontar esta problemática. Por ello se presentó un segundo prototipo de analizador (ver Figura 8.11) que se corresponde con el analizador automático con preconcentración on-line modificado, pero con un formato más portátil.



Figura 8.11: Vista frontal e interior del segundo prototipo de analizador.

Las muestras fueron analizadas siguiendo el procedimiento habitual. Se utilizaron tres patrones de autocalibrado y se interpoló la señal de las muestras utilizando la ecuación de ajuste obtenida, tal y como ha sido descrito en el apartado 7.4.

Los resultados obtenidos para las muestras analizadas se muestran en la Tabla 8.14.

RESULTADOS OBTENIDOS EN AZNALCOLLAR					
ORIGEN DE LAS MUESTRAS	CÓDIGO MUESTRA	FIA (ppb)	FIA (mg/Kg)	ICP-MS (ppb)	ICP-MS (mg/Kg)
Muestras de suelos extraídas con agua Mili-Q	683a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	684a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	685a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	686a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	688a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	689a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	690a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	691a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	687a	< 10	< 0.4	< 10	< 0.4
	692a	18	0.72	20	1
Muestras de suelos extraídas con ácido acético	683b	1600	64	3153	119
	684b	1700	68	1537	59
	685b	400	16	146	6
	686b	42	1.7	39	2
	687b	35	1.4	30	1.2
	688b	194	7.8	176	6.9
	689b	30	1.2	< 10	< 0.4
	690b	25	1.0	< 10	< 0.4
	691b	3600	144	2853	109
	692b	615	24.6	357	13.7
Muestras de aguas de la entrada y la salida de la mina	693	300		890	
	694	460		740	
	695	20		< 50	
	696	20		< 50	

Tabla 8.14: Resultados obtenidos en el análisis de muestras procedentes de Aznalcóllar.

Los valores suministrados por el analizador utilizando la metodología propuesta resultan coincidentes de forma general frente a los proporcionados por el método de referencia, lo cual confirma una vez más la fiabilidad de nuestro analizador. La discusión de los resultados obtenidos para muestras de diferente origen conducen a conclusiones interesantes.

En primer lugar, los niveles de plomo obtenidos en los extractos acuosos (muestras con código a) son inferiores a 10 ppb en todos los casos. Esto demuestra que la disponibilidad o liberación del plomo desde los sedimentos bajo condiciones ambientales normales como la lluvia es prácticamente nula.

Por el contrario las muestras extraídas con ácido acético (simulación de una lluvia ácida) arrojan contenidos de plomo claramente superiores a los obtenidos en el tratamiento con agua. Además y como era de esperar las muestras recogidas cerca de la mina (683 b, 684 b, 691 b) presentan mayor concentración de plomo que aquellas recogidas en área no minera, por ejemplo las codificadas como 689 y 690, debido a la riqueza en este mineral de la zona (ver Figura 8.12).

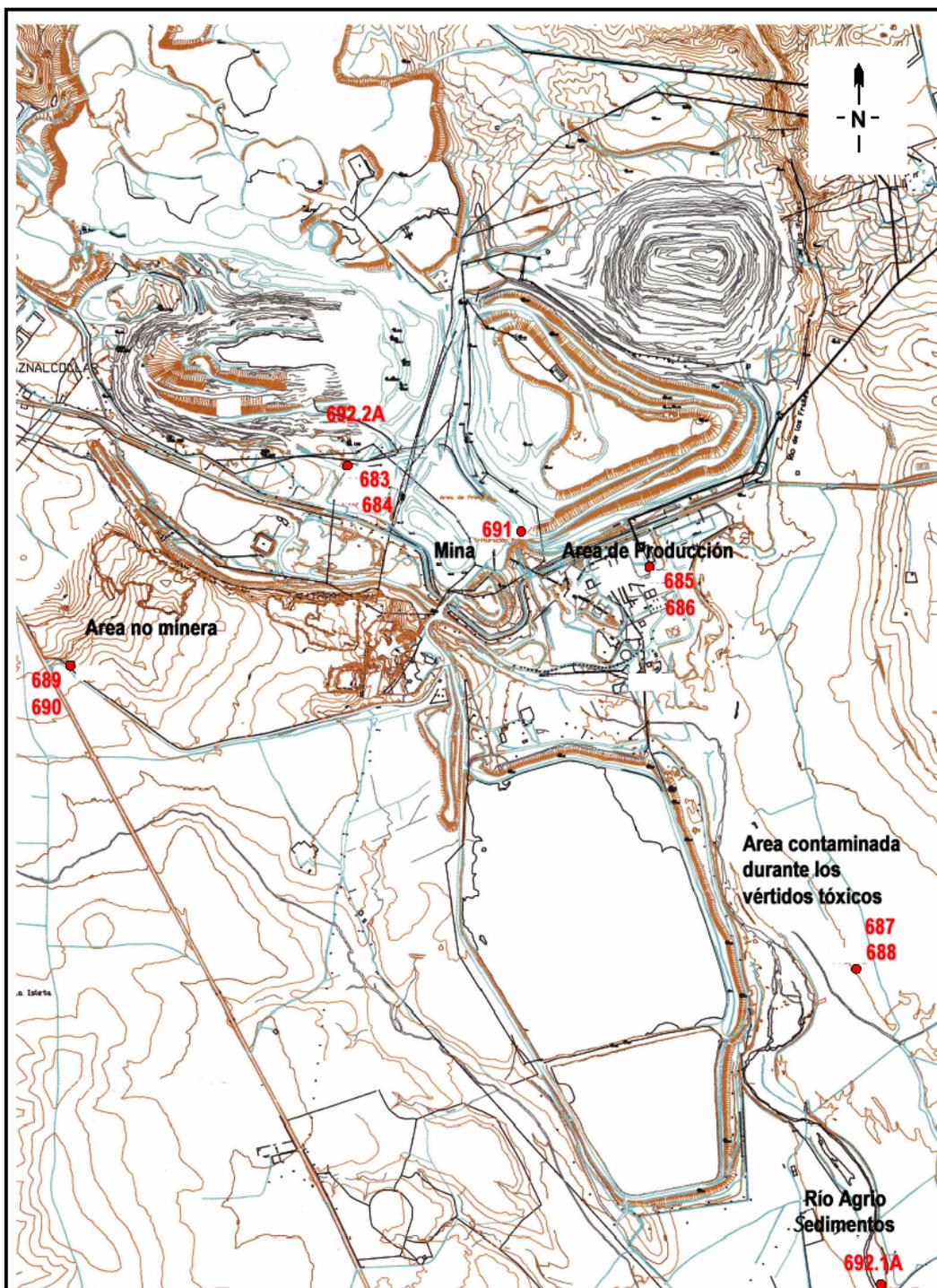


Figura 8.12: Mapa del área y distribución de las muestras.

Un aspecto a destacar es el menor contenido de plomo hallado en las muestras tomadas superficialmente (0-0.5 m) respecto a las tomadas a mayor profundidad (0.5-1m) lo cual demuestra que la lixiviación de plomo hacia las capas más profundas no ha tenido lugar de manera significativa. Otro punto importante es el menor contenido en plomo en el área contaminada durante los vertidos tóxicos (muestras 687 y 688) respecto a las muestras tomadas más cerca de la mina, esto indicaría que las tareas de limpieza y remediación de los suelos han sido efectivas. Por otra parte también se analizaron muestras de agua a la entrada (693 y 694) y a la salida de la mina (muestras 695 y 696). Las mayores concentraciones de plomo se encuentran en el agua de la entrada, debido a que el sistema de depuración existente en la planta elimina parte del plomo.

No obstante, aunque la comparación estadística, de nuestros resultados respecto a los proporcionados por ICP-MS, indica que no existen diferencias significativas (ver Tabla 8.15), existen algunas discrepancias importantes (ver muestras sombreadas en Tabla 8.14). Dos son las posibles causas que pueden explicar estas diferencias. Por una parte el hecho de que algunas muestras (683 b, 693, 694) se extrapolan fuera del rango de concentraciones cubierto por el calibrado del equipo (entre 0 y 0.2 ppm) y es conocido que en estas condiciones el equipo genera valores por defecto. Esta hipótesis se comprueba a posteriori en nuestro laboratorio, diluyendo las muestras apropiadamente para entrar dentro del intervalo de calibrado y obteniéndose, después de multiplicar por el factor de dilución, resultados exactos en los tres casos. Este mismo pretratamiento se realizó para la muestra 691 b, la cual se diluyó adecuadamente, y puede observarse como los resultados coinciden una vez más con los del ICP-MS. Otras discrepancias fácilmente explicables se presentan en las muestras (685 b y 692 b), donde los altos contenidos de cobre, superiores a 1 ppm, parecen ser la causa de que nuestros resultados sean superiores a los obtenidos por el método de referencia, recordemos que nuestro analizador se optimizó para eliminar hasta 1 ppm de cobre con la introducción de ácido picolínico (ver apartado 7.2.1.1).

MÉTODO ESTADÍSTICO	VALOR DE LOS PARÁMETROS (AL 95 %)	EXISTEN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS AL 95 % DE CONFIANZA?
Prueba t por parejas	$t_{cal} = -0.572$, $t_{tab.} = 2.09$; $ t_{cal} < t_{tab}$	No
Regresión directa FIA vs ICP-MS	ordenada = -21.19 ± 44.86 pendiente = 1.161 ± 0.063 $r = 0.968$	No

Tabla 8.15: Resultados obtenidos en el análisis estadístico de los resultados.

La última porción del residuo sólido tratada con agua regia, no fue analizada con nuestro analizador, debido a que el tratamiento con este extractante limita la especie Pb^{2+} por formación de clorocomplejos. Esto podría provocar señales más bajas que las reales y cuantificaciones por defecto.

La comparación de los resultados obtenidos por nuestro analizador respecto a otras metodologías presentadas en el evento nos permiten concluir que nuestro sistema de medida representa una alternativa barata, sencilla y robusta, capaz de proporcionar información cuantitativa exacta y de forma automática en condiciones no controladas de laboratorio. No obstante, presenta la limitación de no ser auténticamente portátil a diferencia de otros equipos allí presentados. Es en esa dirección a donde se encaminará nuestra investigación en un futuro inmediato, con el objetivo de lograr minimizar las dimensiones del analizador hasta obtener un sistema miniaturizado portátil con idénticas prestaciones que el actual.

Referencias Bibliográficas

- [1] P. Sanz-Gallén, S. Nogué Xarau. "Intoxicación por metales de origen alimentario". *Med. Clin. (Barc)* **94** (1990) 215.
- [2] J. C. Miller, J. N. Miller. *Estadística para Química Analítica, Segunda Edición.*, Addison-Wesley Iberoamerican, S. A., (1993).

CONCLUSIONES GENERALES

9 CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de esta memoria se ha diseñado, construido, optimizado y validado un analizador automatizado basado en la técnica de análisis por inyección en flujo con detección potenciométrica (FIP) para la determinación del ion plomo en muestras medioambientales. Este analizador incorpora un electrodo selectivo de iones (ESI) del tipo *all-solid state* como elemento de detección. El desarrollo de este analizador y su posterior validación con muestras reales de variado contenido, nos ha permitido alcanzar los diferentes objetivos propuestos en un principio. Así, el analizador desarrollado reúne una serie de requisitos que lo hacen adecuado para aplicaciones medioambientales. En este sentido podemos hacer alusión a la simplicidad, robustez, bajo coste, así como la posibilidad de realizar medidas *in-situ* y en tiempo real.

Esta sería la conclusión global de nuestro trabajo experimental, no obstante se detallarán las conclusiones parciales alcanzadas en el transcurso de esta memoria.

1. Se han evaluado exhaustivamente, en discontinuo, cuatro ionóforos para el reconocimiento selectivo del ion plomo. Las membranas basadas en los ionóforos sintetizados en la Universidad de la Habana (Tioureas M1 y M2) necesitaron la incorporación de un aditivo (tetrakis-p-clorofenilborato de potasio) para un correcto funcionamiento. De la evaluación de estos cuatro ionóforos se extrae como conclusión, que cada una de las membranas preparadas mostraron un comportamiento según lo esperado por la ecuación de Nernst para un ion divalente. No obstante, el funcionamiento prolongado de estas membranas provocó la degradación de su respuesta, con la consecuente disminución del tiempo de vida operativo del dispositivo sensor. El seguimiento de los parámetros de respuesta a lo

largo del tiempo nos permitió escoger dos de las membranas M1/o-NPOE y M4/DOS para su posterior evaluación en sistemas dinámicos de flujo continuo.

2. Se prepararon electrodos de configuración tubular con las membranas M1/o-NPOE y M4/DOS. La membrana M1/o-NPOE presentó limitaciones en su respuesta al introducirse en un sistema de flujo, probablemente debidas a limitaciones cinéticas en la transferencia catiónica desde la disolución portadora hacia la membrana sensora. De aquí que todos los estudios en flujo continuo se realicen únicamente con la membrana M4/DOS.
3. La membrana M4/DOS se evaluó utilizando un sistema FIA bicanal y se optimizaron las variables de éste, obteniéndose un límite de detección de 0.82 ppm y una sensibilidad de 28.4 mV/déc. Por otra parte, el tiempo de vida operativo de los dispositivos fue superior a los 7 meses, siendo la precisión de nuestro sistema inferior al 3.5 %.
4. El límite de detección obtenido en estas condiciones (0.82 ppm) no era adecuado para la determinación de plomo en muestras con bajo contenido de este metal. Por este motivo fue necesaria la introducción de una etapa previa de preconcentración, basada en la extracción en fase sólida, con la finalidad de reducir los límites de detección. Se evaluaron diferentes resinas quelatantes para efectuar la preconcentración y se escogió la resina Chelex-100 como relleno en nuestras columnas.
5. Se construyó el primer prototipo de analizador de plomo (AQUAMET) y se optimizaron las variables del sistema FIA con preconcentración on-line (volumen de muestra, caudal de muestra, composición del eluyente y volumen del mismo). En las nuevas condiciones, y para un volumen de muestra preconcentrada de 10 ml, se obtiene un límite de detección de 0.0078 ppm y una sensibilidad de 28.03 mV/déc.
6. Se hizo una rigurosa evaluación de interferencias y se detectó que los iones calcio y cobre causaban una distorsión de la señal cuando estaban presentes en la muestra. Por este motivo, se introdujo un canal adicional en el sistema de medida que permitiera ajustar el pH de las muestras, y los patrones, y que además limitara la retención de estos dos iones en la resina de preconcentración. Después de un estudio detallado se escogió para el canal adicional una disolución que contiene $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 0.1 M, pH=5 y ácido picolínico 10^{-3} M.
7. Después de modificar el analizador se evaluó su funcionalidad obteniéndose un límite de detección de 0.01 ppm y una sensibilidad de 27.85 mV/déc, siendo la precisión del sistema de medida inferior al 5 % y el tiempo de vida del sensor superior a los 4 meses. Por otra parte se demostró la robustez del sistema de medida desde la preparación y deposición de la membrana, hasta el sistema de medida. Además, se comprobó la reproducibilidad en la preparación y el llenado de las columnas de preconcentración.

8. Una vez llegado a este punto se preparó el analizador para funcionar de manera automática utilizando tres patrones de autocalibrado ($P_1= 0$ ppm; $P_2=0.02$ ppm y $P_3=0.2$ ppm). Con los valores experimentales obtenidos para estos patrones se aplica una regresión no lineal y se obtienen los valores para la pendiente y el límite de detección. Se prepararon muestras sintéticas con un cierto contenido de plomo y se constató el correcto funcionamiento del analizador durante 20 días. Pasado este tiempo, la señal de los patrones comienza a decrecer. La sustitución de la columna permite recuperar la respuesta original lo que implica que el tiempo operativo de éstas es de aproximadamente 3 semanas. Las concentraciones de estos patrones de autocalibrado podrán variar en función de las concentraciones de plomo que existan en las muestras.

9. En último lugar se realizó el análisis de muestras reales de diferente naturaleza y se compararon los resultados proporcionados por nuestro analizador con los obtenidos por el método de referencia. En todos los casos se demostró la inexistencia de diferencias significativas lo que nos permite concluir que nuestro analizador constituye un método alternativo a los clásicos equipos de control analítico.