

ESTUDI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPONENTS INORGÀNICS
DE L'AEROSOL EN ZONES URBANES: ANÀLISI DE L'AEROSOL
DE SANT ADRIÀ DE BESÒS

Memòria presentada per a optar
al grau de Doctor en Ciències,
Secció de Química, per

Núria Ferrer i Felis

Barcelona juny 1987

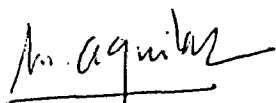
MANUEL AGUILAR SANJUAN I JUAN JESÚS PÉREZ GONZÁLEZ, CATEDRATIC
I PROFESSOR TITULAR RESPECTIVAMENT DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA
DE LA E.T.S. D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE LA UNIVERSITAT
POLITECNICA DE CATALUNYA

CERTIFIQUEN:


Que la present Memòria que porta per títol:
"ESTUDI I CARACTERITZACIÓ DELS COMPONENTS
INORGÀNICS DE L'AEROSOL EN ZONES URBANES:
ANÀLISI DE L'AEROSOL DE SANT ADRIÀ DE BESÒS"
ha estat realitzada sota la nostra direcció
per na Núria Ferrer i Felis, Llicenciada amb
Grau en Ciències Químiques.

Barcelona, tres de juny de mil nou-cents
vuitanta-set

Signat:


M. Aguilar Sanjuan

Signat:


Juan J. Pérez González

*"Dass die Sonne morgen aufgehen wird, ist eine
Hypothese; und das heisst: wir wissen nicht,
ob sie aufgehen wird"*

Ludwig Wittgenstein

*als pares
i a en Miquel*

Voldria expressar el meu agraïment a:

l'Ajuntament de Sant Adrià de Besòs per l'ajut material i humà rebut

al Departament de Química Inorgànica de la Univeritat de Dortmund per haver fet possible econòmicament i materialment l'estada a Dortmund

al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona per préstec de material de presa de mostres

al Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona per les facilitats donades per a realitzar part de les anàlisis

al Departament de Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona on ha estat realitzat aquest treball

INDEX

CAPITOL I - INTRODUCCIO, OBJECTIUS I PLA DE TREBALL

1.- INTRODUCCIO.....	1
1.1.- Zona d'estudi.....	9
1.2.- Elements d'estudi.....	11
2.- OBJECTIUS.....	13
3.- PLA DE TREBALL.....	14

CAPITOL II - METODES D'ANALISI

1.- CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE BESCANVI IONIC

1.1.- Introducció.....	17
1.2.- Determinació d'anions inorgànics	
- introducció.....	37
- metodologia.....	40
- resultats i discussions.....	42
- figures.....	62
- taules.....	97

2.- ESPECTROSCOPIA D'EMISSIO PER PLASMA INDUIT

2.1.- Introducció.....	110
2.2.- Determinació de metalls	
- introducció.....	113
- metodologia.....	114
- resultats i discussions.....	116
- figures.....	118
- taules.....	130

CAPITOL III - METODEDES DE CAPTACIO I EXTRACCIO.

ANALISI DE LES MOSTRES DE SANT ADRIA DE BESOS.

1.- INTRODUCCIO.....	132
2.- EXPERIMENTAL	
2.1.- Captació de partícules.....	154
- taules.....	161
2.2.- Extracció de partícules	
- anions inorgànics.....	172
- figures.....	176
- taules.....	177
- metalls.....	182
- taules.....	186
2.3.- Homogeneïtat dels filtres	
- anions al filtre.....	192
- taules.....	194
- metalls al filtre.....	198
- taules.....	199
2.4.- Anàlisi de les mostres de Sant Adrià de Besòs	
- introducció.....	201
- metodologia.....	202
- resultats i discussions.....	208
- figures.....	210
- taules.....	217

CAPITOL IV - TRACTAMENT DE DADES DE SANT ADRIA DE BESOS

1.- INTRODUCCIO

- 1.1.- Models de receptor.....228
- 1.2.- Anàlisi factorial.....230

2.- ANALISI FACTORIAL DE LES DADES DE SANT ADRIA DE BESOS

- introducció.....237
- resultats i discussions.....239
- figures.....247
- taules.....249

CAPITOL V - CAPTACIO DE PARTICULES AMB SEPARACIO PREVIA DE GASOS

1.- INTRODUCCIO.....267

2.- DETERMINACIO D'ANIONS INORGANICS SEPARANT GASOS I PARTICULES

- introducció.....270
- metodologia.....271
- resultats i discussions.....277
- figures.....290
- taules.....294

CAPITOL VI - CAPTACIO DE PARTICULES SEGONS LA SEVA GRANDARIA

1.- INTRODUCCIO.....	308
2.- DETERMINACIO D'ANIONS INORGANICS EN LES DIFERENTS FRACCIONS DE LES PARTICULES	
- introducció.....	313
- metodologia.....	313
- resultats i discussions.....	316
- figures.....	318
- taules.....	326

CAPITOL VII - CONCLUSIONS.....328

CAPITOL VIII - REFERENCIES

1.- REFERENCIES AL CAPITOL I.....	332
2.- REFERENCIES AL CAPITOL II.....	333
3.- REFERENCIES AL CAPITOL III.....	339
4.- REFERENCIES AL CAPITOL IV.....	344
5.- REFERENCIES AL CAPITOL V.....	348
6.- REFERENCIES AL CAPITOL VI.....	349

CAPITOL I

INTRODUCCIO, OBJECTIUS I PLA DE TREBALL

1.- INTRODUCCIO

Es conegut que l'aerosol atmosfèric està constituït per petites gotes i partícules que es troben en suspensió a l'aire, subjectes al moviment brownià. Partint d'aquest fet, i deixant a part les partícules majors de 10-15 μ m que formen el que s'anomenen partícules sedimentables i que per la seva deposició més o menys ràpida no presenten tants problemes, les partícules totals en suspensió es divideixen en dues fraccions: fina o inhalable amb un diàmetre aerodinàmic menor de 2.5 μ m i gruixuda o no inhalable amb un diàmetre aerodinàmic major de 2.5 μ m. Les partícules fines o inhalables són les que presenten un interès més gran a causa dels seus efectes nocius i a la dificultat d'eliminació que presenten.

L'origen de l'aerosol és divers. Una bona part és d'origen natural, produït bàsicament per les emissions volcàniques, la pols aixecada pel vent i l'aerosol marí. Aquestes emissions constitueixen el que s'anomena aerosol primari. La resta que constitueix l'aerosol secundari, es produeix o per activitats d'origen humà i industrials o per processos de conversió de gas en partícules¹.

Els problemes més importants produïts per l'entrada d'aerosols procedents de fonts antropogèniques a l'atmosfera, han estat molts i de diversa consideració.

En primer lloc les partícules existents a l'atmosfera poden provocar greus problemes a la salut, sobretot malalties

respiratòries, que s'han agreujat durant els darrers anys. Aquests problemes no depenen només de la grandària de les partícules que poden dipositar-se a l'organisme, sinó també a la seva composició, ja que hi poden existir concentracions relativament altes de metalls tòxics, amb efectes greus sobre la salut (Pb, As, Hg, Cd,...). Així mateix, l'adsorció de gasos a les partícules pot provocar també efectes irritants un cop aquestes són al bronquis.

En segon lloc, les partícules són les responsables dels problemes que provoquen disminució de la visibilitat, amb efectes locals importants. Aquesta disminució de la visibilitat depèn de la grandària de les partícules i dels canvis d'estació².

A escala mundial, una de les conseqüències més importants de l'existència de les partícules al medi és la possible aparició de l'efecte oposat a l'hivernacle que és produït pel CO₂. L'existència d'una concentració elevada de partícules pot produir una disminució de les radiacions solars que arriben a la terra, la qual tindria com a conseqüència un refredament progressiu.

Tots aquests efectes tenen un ressò més important a les àrees urbanes, on les fonts industrials, densitat de tràfic i concentració d'habitatges afavoreixen l'emissió de contaminants i agreugen els efectes produïts per ells.

Hom sap que l'aire de les ciutats es torna irrespirable: les fulles cauen ja en plena primavera a molts indrets. Es la conca del Ruhr un dels llocs on s'ha estudiat

sistemàticament aquest fet. Els escolars de Yokkaichi, a Tokyo han de portar una màscara protectora de tela durant tot el dia; a algunes ciutats, com Los Angeles, les sirenes d'alarma es disparen per anunciar que la toxicitat de l'aire esdevé perillosa, aleshores els cotxes s'han d'aturar i desconnectar els motors.

Però aquests efectes, malgrat que tenen una major incidència a les ciutats, també arriben a d'altres indrets on no existeixen les emissions però sí els seus efectes. Així els llacs d'Escandinàvia sofreixen un progressiu augment d'acidesa, causada per les emissions de SO_2 produïdes a Alemanya i Anglaterra. Aquest problema, doncs, va més enllà de les fronteres, obligant a fer estudis rigorosos sobre l'origen dels contaminants, la seva evolució i transport per l'atmosfera.

Amb aquesta finalitat s'han desenvolupat models de difusió a escala local, regional o global, que permeten predir el transport i àdhuc la transformació que té lloc durant aquest transport, tant pel cas de les partícules com de les substàncies gasoses. Aquests models requereixen un coneixement precís de l'inventari de fonts, així com de la seva composició, per avaluar els efectes sobre un punt o una zona determinats.

Però el coneixement exhaustiu d'un inventari d'emissions per tal d'utilitzar models de difusió no és suficient per a predir les concentracions de partícules i contaminants en una determinada zona. La manca de fiabilitat que suposen els

inventaris d'emissions, sobretot a països on tot just s'ha començat a prendre mesures per tal de tenir un major accés al control de les emissions, així com la manca de coneixement real de l'evolució que sofreix l'aerosol en funció del seu temps de residència a l'atmosfera, i a la dispersió i transformació deguda a efectes meteorològics, fan que aquestes prediccions tinguin moltes vegades un valor limitat.

A causa dels inconvenients que presenten els models de difusió, es pot plantejar el problema de forma inversa, es a dir, coneixent amb precisió la immissió en un o diferents punts d'una zona, conèixer quines són les fonts, localització i composició. Per això s'ha desenvolupat els anomenats models de receptor que analitzen els resultats estadísticament, i permeten de caracteritzar les fonts emissores. Combinant-los amb un model de difusió, permetrien localitzar aquestes fonts.

Les dades d'immissió només permeten una avaluació relativa de les espècies contaminants, però de difícil relació amb les fonts emissores. Per tant, cal recórrer a tècniques quimiomètriques com són els models de receptor per tal de donar una interpretació adequada dels resultats obtinguts després de fer l'anàlisi química de contaminants en un lloc determinat.

D'entre els models de receptor, els més utilitzats han estat: el mètode de balanç químic d'elements (CEB)³ i l'anàlisi factorial (FA)⁴.

Per a utilitzar el mètode de balanç químic d'elements, cal conèixer a priori els elements emesos per cada una de les fonts que es troben a l'àrea d'estudi. També cal determinar quin són aquests elements, captats a diferents llocs de mostreig dins la mateixa àrea. En aquestes circumstàncies, la concentració d'elements trobats a l'aerosol és combinació lineal de les emissions de totes les fonts de l'àrea.

L'anàlisi factorial també utilitza un tractament estadístic de les dades per determinar el nombre de factors que contribueixen a la variància total de les dades obtingudes. Aquesta anàlisi no necessita un coneixement previ de les fonts contaminants. Per mitjà d'ella es poden determinar el nombre i naturalesa de les fonts, però no la concentració d'elements a cada factor, per tant es basa en la variació d'uns elements respecte a d'altres.

Per tal d'obtenir una bona matriu de dades, que pugui donar una bona representació de les fonts emissores, cal disposar també d'un bon mètode de presa de mostres i d'anàlisi.

La presa de mostres és una etapa molt important en l'anàlisi d'aerosols. El problema principal és definir bé el volum d'aire en el qual ha estat trobada la quantitat d'element.

Els mètodes més utilitzats per tal de captar les partícules han estat els que utilitzen filtres, que després

són atacats per tal d'extreure les partícules i analitzar els components, o bé es determinen directament sobre el filtre. Un problema molt delicat es presenta quan hi ha canvis en la composició de l'aerosol que ja és sobre el filtre, a mesura que es realitza la presa de mostres, donant lloc a la formació d'artefactes o pèrdua d'algun element. Aquestes variacions degudes a alguns gasos presents a l'atmosfera, es poden evitar utilitzant una tècnica de captació amb denuders que elimini prèviament els gasos, i permeti captar les partícules soles al filtre.

Les tècniques analítiques de mesura utilitzades per a la determinació dels components de l'aerosol han estat molt variades i la seva utilització depèn dels elements que cal determinar, de la possibilitat de determinació directament sobre el filtre, o de la simultaneïtat de l'anàlisi.

Les tècniques que permeten fer l'anàlisi directament sobre el filtre, són les de fluorescència de raigs X, emissió de raigs X induïts per partícules i activació neutrònica. Les dues primeres utilitzen els raigs X per irradiar les mostres, i la segona és més sensible que la primera i necessita quantitats de mostra més petites. L'inconvenient de l'emissió de raigs X induïts per partícules, és la complexitat del seu instrumental. L'activació neutrònica analitza la radiació específica dels isòtops emesa per la mostra activada en ser bombardejada amb neutrons. La sensibilitat i quantitat d'elements que es

poden analitzar fa que sigui una de les millors tècniques per a l'anàlisi de l'aerosol, però la utilització d'un reactor nuclear i d'una instrumentació molt especial fa que siguin pocs els laboratoris que puguin portar-la a terme.

Les tres tècniques esmentades juntament amb l'espectrofotometria de masses i l'espectroscòpia d'emissió de plasma, permeten l'anàlisi simultània de molts elements.

Malgrat que l'espectroscòpia d'absorció atòmica és una de les tècniques més utilitzades per a l'anàlisi de metalls, presenta l'inconvenient que cal determinar els elements un per un, i que juntament amb l'espectroscòpia d'emissió de plasma i l'espectrofotometria de masses, cal preparar la mostra per dissolució de les partícules.

Però moltes d'aquestes tècniques presenten algunes dificultats sovint insalvables a l'hora de detectar alguns anions, sobretot els que sofreixen volatilitat. Per això, a més de les tècniques que permeten analitzar-los un per un, com són l'espectrofotometria U.V-visible, l'elèctrode específic, etc, s'ha fet esforços per desenvolupar mètodes alternatius com pot ser la cromatografia líquida d'alta resolució que apareix com una possibilitat d'analitzar els anions inorgànics conjuntament d'una manera ràpida, senzilla, sensible i a un cost assequible. Aquesta determinació es pot fer en columnes de fase reversa utilitzant reactius de parell iònic, o directament en columnes de bescanvi iònic.

En aquest treball s'ha utilitzat aquest mètode per a

determinar els anions inorgànics, i l'espectroscòpia d'emissió per plasma induït per a determinar els metalls.

Els mètodes de captació utilitzats han estat diversos. Així hem emprat tres tècniques diferents. Primerament les partícules eren captades directament sobre un filtre. La segona tècnica era dissenyada perfectament per tal d'eludir els efectes de la formació d'artefactes separant els gasos de les partícules. I a la tercera, la separació de partícules era funció del seu diàmetre aerodinàmic.

El tractament de dades s'ha realitzat utilitzant l'anàlisi factorial com a model de receptor. D'aquesta manera hom ha determinat les fonts d'origen partint de les anàlisis químiques realitzades.

La importància del coneixement de la quantitat i la qualitat de les partícules que hi ha a l'atmosfera, així com la complexitat i la interdisciplinarietat de l'objecte d'estudi, fan que els resultats que es presenten a aquesta memòria siguin una primera aproximació a la solució del problema. La solució total potser depèn d'esforços mancomunats en els treballs de l'obtenció de dades analítiques òptimes i en la unificació de criteris a nivell científic-administratiu.

1.1.- ZONA D'ESTUDI

Per tal de dur a terme aquest treball, es va considerar la possibilitat de fer-ho en una zona on hi hagués un interès especial a conèixer la qualitat de l'aire. Així, a més de fer l'estudi de l'aerosol en general, hom podia contribuir a proporcionar dades i metodologia d'interès per a treballs futurs.

Sant Adrià de Besòs és un dels punts de la comarca del Barcelonès amb més problemes ambientals per causa de la gran concentració industrial que poseeix. També és considerat un dels municipis més contaminats de la Mediterrània, i va ser declarat "zona contaminada" l'any 1982. Es un municipi petit, de 375Ha que està situat a ambdós marges del riu Besòs, i té com a límits el mar, Badalona, Barcelona i Sant Coloma de Gramanet.

Segons la "Propuesta de Declaración de Zona de Atmósfera Contaminada para el municipio de Sant Adrià de Besòs", de l'any 1982, les emissions de contaminants atmosfèrics són de 55425 Tm/any de SO_2 , 12415 Tm/any de NO_x , 1079 Tm/any de partícules, 721,3 Tm/any de SO_3 , 241,6 Tm/any d'hidrocarburs i 4,83 Tm/any de CO.

A més d'aquestes emissions produïdes per propi municipi, cal afegir les que es generen a Badalona quan el vent és de l'Est, les del Poble Nou quan el vent és del Sudoest i les del Vallès Oriental quan és de Ponent.

Les fonts emissores més importants de Sant Adrià de

Besòs són: dues centrals tèrmiques, una planta incineradora que crema gran part de les escombreries de Barcelona, una aceria d'arc elèctric, dues vidrieries, manipulació d'àrids, indústries d'insecticides, manufactures de productes químics, tèxtils i siderúrgics, i el tràfic (50000 vehicles/dia a l'autopista A-19 i 69700 vehicles/dia a la carretera Nacional-II comptabilitzats l'any 1978).

Els tres abocadors on van a parar aquest contaminants són: l'atmosfera, el mar i el riu Besòs.

Tot això fa de Sant Adrià de Besòs una zona medioambientalment conflictiva.

Posats en contacte amb l'Ajuntament de Sant Adrià, es va fer palès un interès comú per tal d'estudiar l'aerosol en aquesta àrea urbana.

El punt de presa de mostres es va situar al terrat de l'Escola Pompeu Fabra situada entre el riu Besòs i la carretera Nacional-II.

1.2.- ELEMENTS D'ESTUDI

Per tal d'escollir els elements que s'analitzarien a Sant Adrià de Besòs, hom va fer una primera determinació qualitativa mitjançant l'espectrògraf d'emissió i la cromatografia iònica.

Les anàlisis es van fer en sis filtres de fibra de vidre cedits per l'Ajuntament de Sant Adrià de Besòs. A les sis mostres es va apreciar aproximadament la mateixa qualitat i quantitat d'elements.

Mitjançant l'espectrografia d'emissió de guspira, es va veure que el filtre de fibra de vidre blanc contenia els elements: B, Si, Zn i Na.

Els filtres de fibra de vidre exposats durant 24 hores, contenien els elements: Ag, Ni, Pb, Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Sn, Ti i V a més dels trobats al filtre blanc.

Es van escollir elements traçadors per tal de conèixer posteriorment la influència de les diferents fonts. Així es van triar V i Ni que poden procedir del fuel, Pb dels motors dels vehicles, Zn de les escombraries, Al i Fe del carbó i del sòl, Mn del sòl i Ca del ciment, formigó...

L'anàlisi del Cu es va rebutjar degut a que aquest element pot venir del motor de la bomba del captador produint errors apreciables.

Mitjançant la cromatografia iònica es van poder detectar els anions inorgànics: clorur, bromur, nitrat i sulfat. Es van analitzar tots ells durant aquest estudi degut a la

simultaneïtat de l'anàlisi.

El bromur és juntament amb el Pb un bon traçador de les emissions produïdes pel cotxes. El clorur té la font principal a l'aigua del mar. El nitrat pot venir de reaccions fotoquímiques i el sulfat de les emissions de SO_2 .

2.- OBJECTIUS

Els objectius d'aquest treball són els següents:

- 1.- Posta a punt d'un mètode analític per a determinar conjuntament els anions inorgànics -tant minoritaris com majoritaris- de l'aerosol, amb prou sensibilitat per a ser aplicat a l'anàlisi de les diferents fraccions de l'aerosol separades segons la seva grandària.
- 2.- Estudi de la composició de l'aerosol atmosfèric en una àrea urbana.
- 3.- Determinació de les fonts d'emissió emprant un model de receptor.
- 4.- Estudi de l'efecte dels gasos en la captació de l'aerosol.

3.- PLA DE TREBALL

El pla de treball s'ha realitzat segons els apartats següents:

1.- Posta a punt dels mètodes d'anàlisi.

Hom ha procedit a posar a punt un mètode analític per cromatografia líquida de bescanvi iònic per tal de poder determinar els anions inorgànics presents a l'atmosfera. El desenvolupament del mètode analític conté la comparació entre diverses columnes, diversos eluents i diferents tipus de detecció ultraviolada, i l'estudi de la linealitat, la desviació estàndard i la sensibilitat del mètode.

Un cop optimitzat el mètode analític per a la determinació dels anions inorgànics, s'ha palesat la possibilitat de determinar els metalls per espectroscòpia d'emissió per plasma induït. Car aquest mètode és prou conegut per a la determinació de metalls, només s'ha comprovat la no existència d'interferències i la viabilitat de l'anàlisi.

2.- Estudi de la captació i extracció de partícules al filtres.

Seguidament hom ha procedit a la comparació de diferents tipus de filtres i captadors per a optimitzar la presa de

mostres tenint en compte les espècies que cal estudiar. L'etapa següent ha estat l'extracció de les partícules del filtre comparant-la amb mètodes estàndard. La recuperació de les espècies presents en forma de partícules ve reforçada per l'homogeneïtat trobada al filtre.

3.- Anàlisi de les mostres obtingudes a Sant Adrià de Besòs i aplicació de l'anàlisi factorial.

Hom ha realitzat l'anàlisi de partícules atmosfèriques a Sant Adrià de Besòs durant vuit setmanes, repartides en les quatre estacions de l'any.

Un cop obtingudes les matrius de dades per a les vuit setmanes, s'ha aplicat l'anàlisi factorial com a model de receptor per a conèixer les fonts contaminants i els percentatges de col.laboració de cada una de les fonts.

4.- Estudi dels problemes que presenta la formació d'artefactes al filtres.

Car un dels problemes més importants a la captació d'anions inorgànics és la formació d'artefactes, s'ha comparat dos tipus de presa de mostres amb i sense separació prèvia dels gasos presents a l'atmosfera. Aquest estudi ha estat realitzat al Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Dortmund ja que aquí no era possible d'aconseguir l'equip adient.

5.- Aplicació del mètode cromatogràfic als anions separats en un impactador en cascada.

Finalment s'ha aplicat el mètode optimitzat de l'anàlisi dels anions inorgànics a la determinació d'anions separats en un impactador en cascada de baix volum, el qual necessita d'una anàlisi molt sensible per als components minoritaris de l'aerosol. Aquesta presa de mostres amb impactador en cascada també ha estat realitzada a Dortmund.

CAPITOL II

METODES D'ANALISI

1.-CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE BESCANVI IONIC

1.1.- INTRODUCCIO

La terminologia utilitzada fins aleshores per a aquest tipus de cromatografia, ha donat lloc a nombroses confusions. Molts autors diferencien la cromatografia de bescanvi iònic de la cromatografia iònica, i esmenten aquesta última com una modalitat especial de la cromatografia de bescanvi iònic, que utilitza a més de la columna separadora, una columna supressora, i que necessita un equip especial patentat per una casa comercial.

Actualment hi ha una tendència general a unificar aquestes dues terminologies (4th Workshop on Ion Chromatography, Lausanne 1986).

Parlarem de cromatografia iònica o de bescanvi iònic com de la tècnica cromatogràfica que engloba qualsevol separació mitjançant el bescanvi iònic.

La cromatografia iònica fou la primera tècnica dels diferents tipus de cromatografia líquida que es va utilitzar dins les condicions de la cromatografia líquida moderna.

La cromatografia iònica d'alta resolució va començar a l'any 1960 amb l'anàlisi d'aminoàcids, i d'aleshores ençà s'ha anat estenent a tot un seguit d'altres anàlisis.

La tècnica del parell iònic sorgida darrerament, ha

desplaçat la cromatografia iònica en algunes àrees. Malgrat això, la simplicitat de la cromatografia iònica i la gran sensibilitat que pot assolir, fan que encara sigui una de les tècniques més utilitzades per a l'anàlisi d'espècies iòniques.

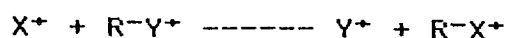
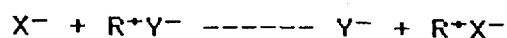
BASES DE LA CROMATOGRÀFIA IÒNICA

A la cromatografia iònica s'utilitzen resines bescanviadores d'ions com a fase estacionària. Estan formades per materials que tenen un excés de càrregues elèctriques positives o negatives unides permanentment a la superfície de la resina mitjançant un enllaç químic, i compensades per un nombre igual d'ions lliures de càrrega oposada (contra-ions).

En eluir, a través de la resina, una dissolució que conté ions del mateix signe que els contra-ions, els nous ions poden desplaçar els que hi havia, produint una compensació de les càrregues de signe contrari de la resina. L'elució de la mostra amb ions produirà el mateix efecte.

El nombre de contraions desplaçats i el d'ions desplaçants, ha de ser estequiomètricament equivalent. Els ions de la mostra, que s'interaccionen feblement amb els bescanviadors iònics en presència dels ions competents de la fase mòbil, són retinguts feblement a la columna i elueixen més aviat. Al contrari, els ions que interaccionen fortament amb el bescanviador iònic, són fortament retinguts a la

columna i elueixen més tard.



X: ió de la mostra

Y: ió de la fase mòbil

R: grup carregat de la fase estacionària

L'ió de la mostra X^+ o X^- entra en competició amb l'ió de la fase mòbil Y^+ o Y^- com a contra-ió de la càrrega elèctrica que porta el retícul polimèric del bescanviador.

FASE ESTACIONARIA

Els tres tipus de reblliments més utilitzats fins ara com a bescanviadors iònics han estat:

- A) partícules poroses polimèriques
- B) partícules pel·liculars de fase lligada
- C) partícules poroses de fase lligada

Les partícules poroses polimèriques estan formades per esferes microporoses d'unes 10 μ m de diàmetre de base estirè divinilbenzè substituïdes per grups iònics funcionals.

La difusió de les molècules a través dels microporus és molt lenta, per la qual cosa resulta menys eficaç.

Les partícules pel·liculars de fase lligada consisteixen en una matriu de sílice coberta per un polímer, a la qual

s'han unit químicament grups iònics funcionals. La capa de polímer és més petita que en el cas anterior, i això provoca una difusió molt més ràpida, i, per tant, més eficàcia.

Les partícules poroses de fase lligada estan formades igual que les pel·liculars.

Capacitat del bescanviador iònic

Els microequivalents d'ió bescanviable per gram de resina, és els que ens dona la capacitat del bescanviador iònic, i depèn del tipus de columna que s'utilitza:

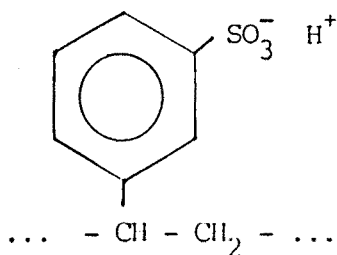
- partícules poroses polimèriques: 10^3 - 10^4 µeq/g
- partícules pel·liculars de fase lligada: 5-50 µeq/g
- partícules poroses de fase lligada: 10^2 - 10^3 µeq/g

Les columnes de partícules poroses de fase lligada són les de més gran eficàcia, però són també les de capacitat més reduïda.

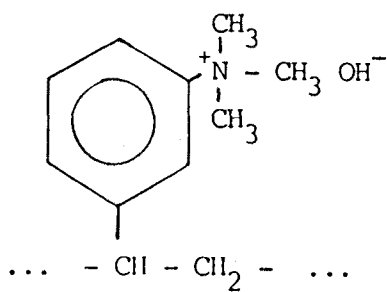
Com més gran és la capacitat del bescanviador iònic, més gran la retenció relativa de la mostra, i més gran és la quantitat de mostra que es pot injectar.

Substituents més utilitzats

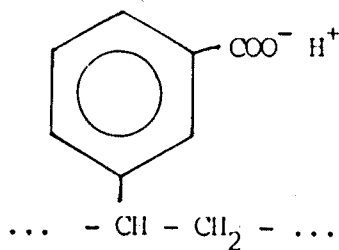
- bescanviadors catiónics forts SCX



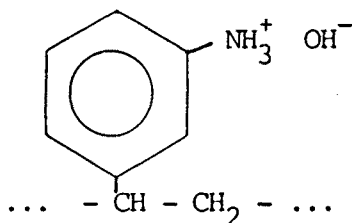
- bescanviadors aniònics forts SAX



- bescanviadors catiónics febles WCX



- bescanviadors aniònics febles WAX



Influència del pH

En els pHs àcids, els bescanviadors catiónics són neutralitzats per l'addició de protons:



En els pHs bàsics, els bescanviadors aniònics són neutralitzats per l'addició de grups hidroxil:



En el cas dels compostos anfòters, com aminoàcids o proteïnes, la mostra es pot separar mitjançant bescanvi aniònic o catiónic depenent del pH.

En general la retenció deguda al bescanviador iònic pot ser vista com a resultat de dos processos sequencials:

1- Interacció entre els ions de la mostra i de la fase mòbil per a intercanviar-se pels ions de la fase estacionària.

2- Distribució de la mostra entre la fase mòbil (aquosa) i la fase estacionària (orgànica).

La retenció i control de la separació depenen d'ambdós processos. A causa d'aquesta distribució entre la fase mòbil

i estacionària, hi ha compostos no iònics que són retinguts i separats només per aquest procés, no actuant els bescanviadors iònics no actuen com a tals.

FASE MOBIL

Generalment les fases mòbils que s'utilitzen a la cromatografia iònica són dissolucions aquoses de compostos sòlids.

Les variables de la fase mòbil que afecten la retenció són:

- força iònica
- pH
- presència de modificadors orgànics

Força iònica

La força iònica està relacionada amb la concentració i càrrega dels ions de l'eluent, i és la mesura del nombre de contra-ions presents a la fase mòbil.

Una concentració elevada de contra-ions a la fase mòbil, provoca que els ions de la mostra no siguin retinguts, perquè no troben cap punt actiu disponible. Al contrari, una concentració molt baixa dels contra-ions fa que els ions de la mostra no elueixin.

En el cas de tenir una mostra amb càrregues febles, moderades i fortes, cal recórrer a una elució per gradients,

començant per una fase mòbil de força iònica baixa que caldrà augmentar progressivament.

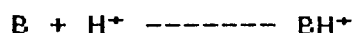
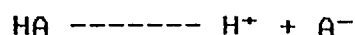
En una mostra monovalent, la retenció és inversament proporcional a la concentració de l'ió de l'eluent, mentre que en una mostra divalent, la retenció és inversament proporcional a la concentració al quadrat de l'ió de l'eluent.

pH

A la cromatografia líquida de bescanvi iònic, un augment del pH generalment provoca un augment de la retenció, mentre que a la cromatografia líquida de bescanvi catiònic, un augment del pH provoca una disminució de la retenció.

Les variacions de pH tenen un efecte més gran en la retenció de la mostra, quan el pH és proper al valor de pK de la mostra.

Aquesta possibilitat de la variació del pH fa que la cromatografia iònica sigui molt aplicada a àcids i bases orgànics que existeixen en forma d'ions a determinades condicions de pH.



Variant el pH de la fase mòbil, podem controlar la ionització dels àcids i de les bases. Així, un augment del

pH augmenta la ionització dels àcids i disminueix la de les bases, i una disminució del pH disminueix la ionització dels àcids i augmenta la de les bases. A més, un augment de la ionització augmenta el temps de retenció de la mostra.

Dissolvents orgànics

Generalment un augment de l'addició d'un dissolvent orgànic produeix una reducció de la retenció, i aquest efecte és més gran per a dissolvents menys polars. Es poden arribar a produir canvis de selectivitat afegint diferents dissolvents orgànics.

Entre els més utilitzats es troben el metanol, acetonitril i n-propanol.

Cal tenir en compte que moltes sals tamponades utilitzades a la cromatografia iònica són insolubles en dissolvents orgànics.

La temperatura és un altre paràmetre que pot afectar la retenció. En augmentar aquesta, es produeix una disminució de la viscositat de la fase mòbil, i això pot provocar un augment de l'eficàcia de la separació, i una disminució de la retenció.

DETECTORS

Els detectors utilitzats a la cromatografia iònica són principalment: conductimètric, ultraviolat i d'índex de refracció.

Detector conductimètric

Aquest detector, malgrat ésser universal, presenta l'inconvenient que no són només els ions que cal analitzar que tenen conductivitat, sino que la fase mòbil també presenta una conductivitat elevada.

Per tal d'evitar el soroll de fons de l'electròlit, s'utilitza una combinació de resines de bescanvi iònic. El sistema està format per dues columnes, la de separació i una columna supressora de l'eluent, en la qual l'eluent que ve de la columna de separació és neutralitzat per tal que no sigui detectat. D'aquesta manera s'aconsegueix deixar com a espècie de major conductivitat la del solut iònic d'interès. L'inconvenient que presenta aquest tipus de detecció, és una disminució de la sensibilitat i que cal regenerar la columna periòdicament.

Detector ultraviolat

Aquest detector es basa en la mesura de la diferència d'absorbància entre la mostra i l'eluent. Hi ha dos mètodes de treball possibles: fotometria directa i fotometria indirecta. A la fotometria directa, es treballa a una longitud d'ona en què l'eluent no absorbeix a l'ultraviolat i la mostra sí. A la fotometria indirecta, la longitud d'ona de treball ha de ser d'un tipus a la qual l'eluent sigui absorbent però les mostres no ho siguin.

Detector d'índex de refracció

Es mesura la diferència d'índex de refracció entre la mostra i l'eluent. Es molt senzill però té l'inconvenient de ser poc sensible.

La bibliografia trobada per a la determinació d'anions inorgànics per cromatografia líquida de bescanvi iònic és molt recent, perquè la tècnica va ser introduïda l'any 1975. Small¹ la va introduir utilitzant un detector conductimètric i una columna supressora per tal d'eliminar la conductivitat de l'eluent. Més tard Gjerde² va treballar sense columna supressora, i va eliminar elèctricament la conductivitat de l'eluent. D'aleshores ençà han aparegut diverses possibilitats per a la determinació d'anions inorgànics, que han fet variar els tipus de detectors, de columnes, d'eluent, de mètodes de preconcentració, etc.

Malgrat que el detector més utilitzat fins ara ha estat el conductimètric, les referències bibliogràfiques exposades només fan esment dels treballs publicats utilitzant el detector ultraviolat, o comparant aquest amb d'altres.

El nostre treball de recerca bibliogràfica es basa en l'anàlisi dels anions inorgànics utilitzant una sola columna i amb el detector ultraviolat.

Algunes revisions de la tècnica de cromatografia líquida d'alta resolució de bescanvi iònic han estat introduïdes per Majors, Barth i Lochmüller³ i Haddad i Heckenberg⁴. En elles s'analitzen diversos mètodes de separació, de detecció i de tractament de les mostres.

Molts autors han comparat diferents detectors utilitzats per a la determinació d'anions inorgànics, com serien l'ultraviolat i el conductimètric.

D'entre ells, Heisz⁵ ha treballat utilitzant columnes de baixa capacitat amb l'eluent biftalat potàssic. Aquest autor compara els dos detectors i comprova que l'ultraviolat és més sensible. Ha treballat també comparant les columnes de fase reversa i de bescanvi iònic. La longitud d'ona de treball és de 266 nm, i la sensibilitat pel clorur de 0.01ppm.

Cochrane i Hillman⁶ han arribat també a la conclusió que la fotometria indirecta presenta avantatges de límit de detecció sobre la detecció conductimètrica. Un altre avantatge és la d'una linialitat més gran, i que els pics aparèixen en una mateixa direcció. La columna utilitzada és una de baixa capacitat amb eluent biftalat potàssic, i longitud d'ona de treball de 308nm. Els límits de detecció pel clorur, el nitrit, el nitrat i el sulfat són entre 0.1 i 0.3 ppm.

Hern, Rutherford i Van Loon⁷, també han deteminat el clorur, el nitrat i el sulfat comparant els dos detectors. Amb l'eluent biftalat potàssic i a 280nm els límits de detecció trobats amb el detector ultraviolat són més grans que amb el conductimètric: 0.2ppm pel clorur, 0.07ppm pel nitrat i 0.03ppm pel sulfat, però cal treballar amb volums d'injecció elevats.

Els autors Okada i Kuwamoto⁸, també han comparat els detectors ultraviolat i conductimètric, i han trobat més sensibilitat amb l'ultraviolat. L'anàlisi de traces d'anions l'han feta utilitzant volums d'injecció elevats i mètodes de

neteja per tal d'evitar les interferències causades pels pics de l'efecte del dissolvent. Els eluents de treball que han utilitzat són el borat i el biftalat. Amb volums d'injecció de 6ml han obtingut límits de detecció de 0.45ppb pel clorur, 1ppb pel nitrit, 1ppb pel bromur, 1ppb pel nitrat i 1ppb pel sulfat.

Matsushita⁹ ha deteminat simultàniament anions i cations metàl·lics amb l'eluent EDTA i els detectors ultraviolat i conductimètric. Els límits de detecció trobats a 210nm són de 6ppb pel nitrit, 20ppb pel bromur i 8ppb pel nitrat, els quals resulten més baixos que treballant amb el detector conductimètric.

Treballant amb un detector ultraviolat i un detector conductimètric en sèrie, Schmitt i Pietrzyk¹⁰ han analitzat les variables de la fase mòbil que afecten la retenció dels anions: el pH, la força iònica, el contra-ió, la concentració i la composició de l'eluent. Amb una columna d'alúmina i a longitud d'ona de 214nm el límit de detecció trobat és de 50ppb pel clorur.

A més dels detectors conductimètric i ultraviolat, també hi ha autors que han comparat aquests amb el d'índex de refracció. Així Jenke, Mitchell i Pagenkopf¹¹ han comparat els tres detectors per a determinar els anions clorur, nitrat, bromur i sulfat amb l'eluent biftalat potàssic. El més sensible de tots tres és el detector ultraviolat, que té els límits de detecció entre 20 i 30ng.

Rössner i Schwedt¹² han comparat diverses columnes

segons la seva capacitat, diverses fases mòbils i diversos detectors, per determinar anions inorgànics. Han treballat amb les columnes següents: Dionex, amb detector conductimètric i carbonat com a eluent, Nucleosil, amb detector d'índex de refracció i salicilat sòdic, i Wescan, amb detector ultraviolat i biftalat potàssic a 240nm. Els millors límits de detecció es troben amb el detector ultraviolat.

Finalment Schwedt¹³ i Luckas¹⁴ han exposat diferents mètodes de detecció per a determinar els anions inorgànics.

Entre els autors que han utilitzat la fotometria indirecta, la principal diferència de mètode es troba en l'eluent emprat. Així, Small i Miller¹⁵ han utilitzat biftalat potàssic i sulfobenzoat sòdic en qualitat d'eluent, i han treballat a 224nm.

La sensibilitat assolida pel sulfat és de 0.01ppm.

Utilitzant la fotometria indirecta, només s'obtenen límits de detecció baixos amb grans volums d'injecció o amb preconcentració de la mostra.

Heckenberg i Haddad¹⁶ han treballat amb l'eluent biftalat potàssic a 285nm. Els límits de detecció que han trobat són 5.4ppb per al clorur, 8.3ppb per al nitrit, 20.0ppb per al bromur i 11.5ppb per al nitrat.

Lee¹⁷ ha avaluat una nova fase estacionària per a la separació d'anions. El rebliment que utilitza està format per poliestirè-divinilbenzè i li permetia de treballar a pH elevats i aconseguir la separació de cianurs i sulfurs. Els

eluent utilitzats són: biftalat potàssic, benzoat sòdic, hidròxid potàssic, fenolat sòdic i àcid p-hidroxibenzoic.

Els resultats que ha obtingut Naish¹⁸ utilitzant columnes Vydac i Nucleosil per a determinar anions inorgànics, mostren que els eluent més adients són l'ortoftalat i l'isoftalat. El límit de detecció per al clorur és de 100ppb.

La resposta de les espècies transparents que es poden detectar per fotometria indirecta ha estat estandaritzat per Jenke¹⁹. Segons ell, el factor de resposta per a una espècie determinada de concentració coneguda és constant en referència a un mateix eluent.

Finalment, Iskandarani i Miller²⁰ han proposat un mètode per a determinar simultàniament, però independentment anions i cations utilitzant fotometria indirecta. Diuen que treballant amb dues longituds d'ona, i a causa de les diferents característiques absorbents dels cations i anions, es poden obtenir cromatogrames separats d'anions i cations. L'eluent de treball seria el o-sulfobenzoat de coure. S'utilitzen dues columnes en sèrie, de bescanvi aniònic i catiònic, i un detector amb longitud d'ona dual. Els límits de detecció dels anions són: 1.32ppm pel clorur i 1.10ppm pel sulfat.

Un dels primers articles apareguts treballant amb la tècnica de la fotometria directa va ser el de Gerritse²¹ al 1979 que va determinar el nitrit i el nitrat simultàniament amb l'eluent sulfat potàssic i longitud d'ona de 210nm. Els

límits de detecció eren entre 2 i 10ppb.

No va ser fins l'any 1983 que es va introduir un nou eluent per treballar amb fotometria directa. Va ser Ivey²² que va presentar com eluent àcid metà-sulfònic per treballar amb longitud d'ona de 214nm. Els límits de detecció per al nitrit i per al nitrat foren de 13 i 6ppb respectivament.

Més tard, Ayers i Gillet²³ també van emprar aquest mateix eluent per determinar clorurs, bromurs i nitrats a les longituds d'ona de 190, 197 i 214nm respectivament, junt amb d'altres anions. Els límits de detecció si s'utilitza una columna preconcentradora, i a 190nm eren de 6ppm pel clorur, 2ppb pel nitrit, 1ppb pel nitrat, 6ppm pel sulfat i 1ppb pel bromur.

Jackson, Haddad i Dilliz²⁴ van determinar el nitrat i el nitrit en productes càrnics amb clorometasulfonat com a eluent a 210-214nm. Els límits de detecció són de 2.3ng i 2.6ng per al nitrit i per al nitrat, respectivament.

Més tard Haddad i Heckenberg²⁵ van utilitzar un sistema de preconcentració de mostres per determinar anions inorgànics amb l'eluent àcid metà-sulfònic a 205nm. El volum de mostra injectada fou de 15ml i els límits de detecció foren els més baixos descrits fins ara: 0.05ppb pel nitrit, 0.07ppb pel bromur i 0.03ppb pel nitrat.

Gerritse i Adeney²⁶ van estudiar els efectes de la longitud d'ona en el soroll de fons, i van observar que, treballant per sota de 190nm, el soroll augmentava ràpidament. L'eluent de treball era el fosfat.

Finalment, Eggers i Cattle²⁷ han comparat els eluents monohidrogenfosfat i metasulfonat a 215nm.

Les tècniques de fotometria indirecta i directa han estat comparades per Okada i Kuwamoto²⁸ que les han alternat segons l'absorbància dels anions i de la matriu. La concentració molt elevada d'un anió pot variar el temps de retenció i l'estrenyiment dels altres pics del cromatograma. Com a conseqüència, les àrees poden variar molt. Es poden arribar a determinar concentracions de 10ppb de nitrit i de nitrat en presència de 1000ppm de clorur.

També Domazetis²⁹ ha emprat ambdues tècniques amb l'eluent biftalat potàssic i dihidrogen fosfat a 265 i 215nm respectivament.

Entre els autors que utilitzen reaccions postcolumna, Story³⁰ ha utilitzat els eluents borat sòdic i nitrat sòdic per determinar compostos de sulfur mitjançant la seva complexació amb perclorat fèrric a la sortida de la columna i treballant a 335nm. El límit de detecció que ha trobat per al sulfat és de 10ppm.

Imanari, Tanabe, Toida i Kawnishi³¹ també han utilitzat la complexació postcolumna amb perclorat fèrric i detecció a 300nm. Els eluents que han emprat són l'acetat i el nitrat sòdics, i els límits de detecció són entre 10 i 50ppm.

Hi ha dos autors que han estudiat l'origen i els efectes del pic de l'efecte del dissolvent o pic del sistema.

Entre ells, Okada i Kuwamoto³² han estudiat el mecanisme de formació d'aquests pics. El primer pic de l'efecte del

dissolvent és causat per l'efecte d'exclusió iònica dels cations de la mostra procedent de la resina de bescanvi iònic i per l'elució de l'aigua. El segon pic, és causat per un efecte de compensació a la zona del primer pic i per un efecte d'absència de l'anió eluent.

Per altre part, Jackson i Haddad³³ han publicat un article on es discuteix la presència dels dos pics de l'efecte del dissolvent, utilitzant la fotometria indirecta. El segon pic (o pic del sistema) ve influenciat per la concentració de la mostra, el volum d'injecció, la naturalesa de l'ió de la mostra, el pH de la mostra i la concentració i pH de l'eluent.

Entre els sistemes d'optimització aplicats a aquest tipus de cromatografia, farem esment del que han proposat Haddad i Cowie³⁴. Es a dir: un mètode d'optimització de la concentració i del pH de l'eluent per compilador. Hi ha una relació lineal entre la retenció i el logaritme de la concentració de l'eluent.

Finalment, Pauls, McCoy, Ziegel, Wolf, Fritz i Marmion³⁵ han publicat un estudi interlaboratoris per avaluar la precisió de la quantificació de les àrees dels pics i comparar-les amb la mesura de l'alçada del pic electrònicament i manualment. Els resultats obtinguts suggereixen que el mètode de la mesura de l'àrea és més precís que el de la mesura de l'alçada.

Els grups que apliquen aquest mètode analític a

l'anàlisi d'anions inorgànics a les partícules de l'atmosfera, utilitzen generalment un equip amb detector conductimètric i columna supressora. Això fa que només sigui possible determinar els anions majoritaris³⁶, o que sigui necessari aplicar tècniques de preconcentració.

Treballant amb detector ultraviolat, Kamiura i Tanaka³⁷ van determinar, al 1979, el nitrat i el nitrit emprant l'eluent sulfat de coure. Malgrat que les resolucions són bones, el clorur apareix com a pic negatiu, i el mètode no és prou sensible per a determinar el nitrit i el bromur a les partícules procedents de l'atmosfera.

Més tard, al 1983, Kamiura, Mori i Tanaka³⁸ han determinat bromur a les partícules utilitzant un tractament previ amb carbó actiu per eliminar les interferències degudes a compostos orgànics. El límit de detecció assolit és de 100ppb amb l'eluent sulfat de magnesi i treballant a 200nm.

1.2.- DETERMINACIO D'ANIONS INORGANICS

INTRODUCCIO

La finalitat d'aquest estudi va ser trobar les condicions òptimes per tal d'analitzar els anions inorgànics presents a l'atmosfera, per mitjà de la cromatografia líquida de bescanvi iònic.

Aquest tipus de cromatografia sembla ser un bon mètode analític per determinar, d'una manera fàcil i simultània, els anions inorgànics, segons el mètode de detecció emprat.

Malgrat que la utilització de la cromatografia líquida de bescanvi iònic no és nova per a aquesta finalitat, els treballs publicats no donen un mètode completament satisfactori per determinar els anions inorgànics a l'atmosfera.

El mètode de detecció més utilitzat, ha estat el conductimètric, que permet la determinació simultània dels anions, però requereix l'ús d'una columna supressora, la qual cosa provoca alguns inconvenients com serien: 1r temps limitat d'anàlisi, pel fet que cal regenerar la columna periòdicament; 2n eixamplament important dels pics i poca sensibilitat en el cas dels anions minoritaris tals com el nitrit i el bromur, que fan necessària la preconcentració de les mostres.

La detecció ultravioleta ofereix dues alternatives: la fotometria directa, que consiteix en la utilització d'un

eluent que no presenta absorció a la zona on absorbeixen els anions, i la fotometria indirecta, amb la qual hom treballa a longituds d'ona on els anions no absorbeixen i amb eluents que presenten absorció en aquesta zona.

Així, l'elecció de l'eluent ha d'ésser feta de manera que, la diferència d'absorbància entre aquest i el component que hom vol determinar, sigui com més elevada millor.

L'optimització d'aquest mètode ha estat realitzada per als anions clorur, nitrit, bromur, nitrat i sulfat.

Els paràmetres estudiats per a l'optimització del mètode analític per a determinar els anions inorgànics, han estat els següents:

- concentració de l'eluent
- pH de l'eluent
- longitud d'ona de treball

Un cop optimitzats hom ha procedit a l'elecció de la columna i eluent més adients.

Finalment s'ha determinat la desviació estàndard relativa per tal de conèixer l'error del mètode analític, i s'ha calculat la linealitat de les rectes de calibrat. Ambdues coses s'han fet utilitzant concentracions dels anions semblants a les trobades a l'atmosfera.

Abans de començar amb la part experimental, cal fer alguna matisació sobre la manera com han estat obtinguts els resultats.

Primerament cal dir que, malgrat que a algunes de les

proves per a optimitzar el mètode hi ha valors de l'ió nitrit, aquest no ha estat trobat a les partícules de l'atmosfera en concentracions comparables al bromur, que és el component minoritari. No ha estat objecte d'aquest estudi determinar l'anió nitrit, malgrat que la sensibilitat del mètode pot arribar a veure poques ppb d'aquest ió. Per tant a les condicions de sensibilitat que té el detector i d'atenuació que té l'integrador utilitzats per a determinar el bromur, no s'observa el nitrit.

Els resultats de l'estudi de l'espectre d'absorbància i dels temps de retenció del nitrit per a diferents columnes i eluents, han estat utilitzats al capítol III.2.2, per a confirmar la presència de nitrit provinent del filtre blanc en ser tractat amb aigua calenta.

En segon lloc, val a dir que al llarg de tot aquest estudi, s'han utilitzat diferents columnes de la mateixa marca. Una de les coses que s'ha observat, ha estat la variació del temps de retenció en relació amb la vida de la columna. Així, una mateixa columna, amb una mateixa concentració de l'eluent, dona un temps de retenció pels anions molt diferents segons les injectades que havia sofert.

A la taula I hom mostra els temps de retenció trobats en utilitzar una mateixa columna Vydac amb una concentració d'eluent d'àcid metà-sulfònic 0.02 M i biftalat potàssic 0.003 M abans i després de sofrir 300 i 1000 injectades respectivament. A les figures 1.2.1, 1.2.2, 1.2.3

i 1.2.4 hom mostra els cromatogrames corresponents a aquesta variació, produïda pel nombre d'injectades sofertes per la columna.

Per això, cada una de les variacions es va haver de fer durant una mateixa sessió, i a vegades no són comparables alguns resultats a causa de la diferència de temps transcorregut entre les dues anàlisis. A més, ha estat necessari disminuir la concentració de l'eluent al final de la vida d'una columna, per tal d'obtenir bones resolucions entre els anions.

METODOLOGIA

Equip

Cromatògraf líquid d'alta resolució: Spectra Physics.

SP8700 Solvent delivery system.

SP8750 organizer.

Detector ultraviolat: Spectra Physics SP8440.

Integrador: Spectra Physics SP4270.

Espectrofotòmetre i registrador: Shimadzu UV-240.

Columnes

Les úniques columnes que permeten una separació directa dels anions són les de bescanvi iònic. Les dues columnes amb

les quals s'ha fet assaigs han estat:

Ionosphere tm A (25 cm) (Chrompack)

Vydac 302-IC (25 cm)

Reactius

Tant els patrons dels anions com els eluents han estat preparats dissolent els reactius de grau analític en aigua ultrapura, obtinguda diàriament a través d'un equip de filtració esterilitzant Millipore Milli-Q.

L'aigua utilitzada en la neteja de les columnes i l'equip també prové de la mateixa font.

Els patrons utilitzats han estat:

clorur sòdic (Merck)

nitrit sòdic (Merck)

bromur potàssic (Merck)

nitrat potàssic (Merck)

sulfat sòdic (Merck)

Les dissolucions mares dels anions de 1000 ppm eren preparades dissolent les sals en aigua. Les dissolucions filles es preparaven diàriament diluint la dissolució mare.

Els eluents utilitzats han estat:

biftalat potàssic (Merck)

àcid metà-sulfònic (Merck)

perclorat sòdic (Merck)

Els dos primers eluents són descrits a la bibliografia

per a analitzar anions inorgànics, i l'últim va ser introduït per nosaltres.

Aquests eluents eren preparats diàriament dissolent les sals en aigua pel cas del biftalat potàssic i perclorat sòdic, o diluint-lo pel cas de l'àcid metà-sulfònic.

El pH dels eluents era ajustat mitjançant l'addició d'hidròxid sòdic 1M.

Cal dir que els eluents han estat preparats tenint en compte que poden tenir un pH màxim i mínim comprés entre 7 i 3, per tal de no degradar la columna cromatogràfica. Un pH alt produiria la dissolució de l'àcid silícic, i un pH baix, el trencament de l'enllaç de la sílice amb el nitrògen del grup bescanviador iònic.

Tant els eluents com els patrons eren microfiltrats a través d'un filtre de 0.45 μm (Millipore HAWP04700) i els eluents eren desgassificats amb heli.

RESULTATS I DISCUSSIO

Estudi de l'absorbància dels anions i eluents

A fi d'escollir la longitud d'ona més adient per a la detecció dels anions, s'ha fet un estudi previ per determinar a quina longitud d'ona es produeix el màxim d'absorbància per a cada anió. Una vegada trobat aquest màxim, cal trobar un eluent que no absorbeixi a aquesta longitud d'ona, o que, si ho fa, la diferència

d'absorbàncies sigui significativa.

Un altre camí per a la detecció dels anions, seria mitjançant la disminució de l'absorbància produïda en un eluent que absorbeix, per causa de l'aparició en el corrent del mateix d'un anió que no absorbeix.

Aquestes serien respectivament les tècniques de fotometria directa i indirecta.

A les figures 1.2.5, 1.2.6, 1.2.7 i 1.2.8 hi ha representats els espectres per a cada un dels anions i eluents. Hom representa el tant per cent de transmitància enfront de la longitud d'ona.

L'anió clorur presenta un augment de l'absorbància a 190 nm, encara que aquesta no és gaire gran.

Els anions bromur, nitrit i nitrat presenten un màxim molt ben definit a les longituds d'ona de 193, 209 i 200 nm respectivament.

L'anió sulfat només presenta un petit augment de l'absorbància a 190 nm, però molt petit comparat amb el dels altres anions.

Respecte als eluents, val a dir que la concentració necessària depèn de les columnes utilitzades. Les columnes d'alta capacitat necessiten una concentració d'eluent elevada perquè es produeixi la separació.

Els eluents perclorat sòdic i àcid metà-sulfònic presenten un espectre gairebé transparent l'ultraviolat. Hom pot apreciar només un petit augment de l'absorbància cap a 190 nm. Per l'eluent biftalat potàssic, l'espectre

d'absorbància varia molt depenent de la seva concentració. Malgrat que a la bibliografia es parla d'uns valors de longitud d'ona pels màxims i mínim de: màxim 1 (283 nm), mínim (266 nm) i màxim 2 (238 nm), no es dona cap indicació de les condicions en les quals s'han obtingut. Nosaltres, treballant a concentracions de biftalat potàssic entre 0.04 i 0.0003 M, només hem detectat un màxim i un mínim a longituds d'ona de 280 i 265 nm respectivament.

Veient aquests resultats hom va escollir els eluents perclorat sòdic i àcid metà-sulfònic per treballar amb la tècnica de fotometria directa, ja que no absorbeixen als mateixos intervals de longituds d'ona on absorbeixen els anions clorur, nitrit, bromur i nitrat, i el biftalat potàssic per la fotometria indirecta, ja que presenta una absorció important a una longitud d'ona a la qual els anions clorur, nitrit, bromur, nitrat i sulfat no absorbeixen, però l'absorbància del qual disminueix per efecte de l'anió.

La fotometria directa només ens permetrà d'analitzar els anions clorur, nitrit, bromur i nitrat, mentre que amb la fotometria indirecta es podran analitzar tots.

En utilitzar la fotometria directa, la longitud d'ona òptima de treball serà la corresponent als màxims de cada anió:

clorur 190 nm

nitrit 209 nm

bromur 193 nm

nitrat 200 nm

En el cas de la fotometria indirecta, la longitud d'ona òptima serà la corresponent al màxim de 280 o al mínim de 266nm, valors en els quals cap anió dels estudiats absorbeix.

Aquests resultats però, es comprovaran en estudiar la separació cromatogràfica dels anions per a cada eluent.

FOTOMETRIA INDIRECTA

L'eluent utilitzat en aquest tipus de fotometria ha estat el biftalat potàssic. Amb aquest eluent poden ser detectats tots els anions: clorur, nitrit, bromur, nitrat i sulfat, per disminució de l'absorbància deguda a la presència dels anions en una zona on l'eluent absorbeix més que aquests anions.

De les dues columnes esmentades, n'hi ha una que és d'alta capacitat: Ionosphere, i una de baixa capacitat: Vydac. Les columnes d'alta capacitat necessiten concentracions de l'eluent elevades perquè l'anàlisi pugui tenir lloc en un temps raonable. Amb les columnes de baixa capacitat un mateix temps d'anàlisi s'assoleix amb concentracions de l'eluent molt més baixes.

La possibilitat de treballar al màxim d'absorbància del biftalat potàssic amb les columnes d'alta capacitat no és viable. Això és deu al fet que, a les concentracions d'eluent que són necessàries per a separar els anions en un

temps raonable, l'absorbància és tan elevada que no entra dins el camp de treball del detector ultraviolat. Només quan la longitud d'ona és de 304 nm, hom comença a obtenir una absorbància que permet d'estabilitzar la línia base de forma que el seu registre gràfic quedi dins el format del paper enregistrador. El soroll de fons és gran degut a que ens trobem en la pujada a un màxim d'absorbància.

En el cas de la columna de baixa capacitat Vydac, hom pot treballar a la longitud d'ona de 280 nm ja que la baixa concentració de l'eluent ho permet.

Seguidament es procedirà a l'elecció de la columna, concentració de l'eluent, pH de l'eluent i longitud d'ona de treball.

VARIACIO DE LA CONCENTRACIO DE L'ELUENT BIFTALAT POTASSIC

Columna Ionosphere

En general un augment de la concentració de l'eluent produeix una disminució del temps de retenció i disminució de la resolució entre pics veïns. S'ha estudiat la variació de la concentració del biftalat potàssic des de 0.02 M fins a 0.06 M, avaluant el temps de retenció dels anions i la seva resolució (taula II).

L'efecte de la concentració de l'eluent en la separació dels anions estudiats es mostra a la figura 1.2.9. El pH de

treball és el de l'eluent: aproximadament 4, i la longitud d'ona de 304 nm.

Quan la concentració de biftalat potàssic és 0.02 M, el pic corresponent a l'anió sulfat queda superposat al segon pic de l'efecte del solvent. Aquest pic només apareix quan es treballa amb la tècnica de fotometria indirecta.

A la concentració 0.06 de biftalat potàssic, hi ha una inversió dels pics nitrat i sulfat. Això és degut a que la força iònica de l'eluent actua de diferent manera sobre els anions segons quina sigui la càrrega d'aquests. Un augment de la concentració de l'eluent produeix una disminució molt més gran en el temps de retenció de l'anió sulfat (amb dues càrregues negatives) que en el del nitrat (amb una càrrega negativa).

La concentració més adient per a aquest eluent seria de 0.04 M.

L'ordre d'elució dels anions és: clorur, nitrit, bromur, nitrat i sulfat.

Columna Vydac

No es possible treballar amb concentracions de biftalat potàssic més grans de 0.003 M, degut a que la columna queda col.lapsada. S'ha variat la concentració de l'eluent des de 0.0012 a 0.003 M (taula III). A la figura 1.2.10 hom pot apreciar que treballant a concentració 0.003M s'aconsegueixen bones resolucions i temps d'anàlisi

raonables. Per a fer aquesta variació de concentració s'ha mantingut el pH de treball a 5 i la longitud d'ona a 280 nm.

VARIACIO DEL PH DE L'ELUENT BIFTALAT POTASSIC

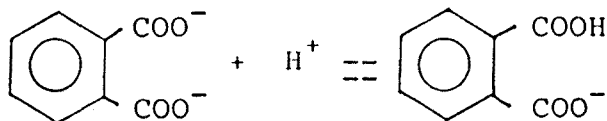
Columna Ionosphere

El pH de treball ha d'estar comprés entre 3 i 7 per tal com les columnes de bescanvi iònic són de base sílica com ja hem comentat abans.

Hom ha fet variacions augmentant el pH amb hidròxid sòdic i disminuint-lo amb àcid acètic (taula IV). La concentració de l'eluent era de 0.04 M i la longitud de 304 nm.

A la figura 1.2.11 es representen els pH de l'eluent referent als temps de retenció.

Hom pot apreciar un petit augment de la retenció en disminuir el pH. Malgrat que a la cromatografia de bescanvi iònic un augment del pH provoca un augment de la retenció, això només és aplicable al cas d'anions que donen lloc a formes àcides molt poc dissociades, (en aquest cas, els pK del biftalt potàssic són 2.95 i 5.41) i, per tant, en disminuir el pH, disminueix la concentració de biftalat en la forma iònica per a augmentar la concentració de la forma àcida. Això suposa una disminució de la concentració de l'ió eluent i, per tant, un augment de la retenció.



Quan el pH és 3.5, els anions nitrit i bromur queden emmascarats pel pic de l'efecte del solvent. Quan el pH és 4.5, la resolució entre nitrats i sulfats és molt deficient i els anions surten invertits. Per tant el pH de treball ha de ser 4.

Columna_Vydac

A la taula V hi ha la variació del temps de retenció envers el pH de l'eluent: 4.2, 4.5, 5.0 i 5.5.

Hom ha mantingut la concentració de l'eluent a 0.003 M, però quan el pH era de 4.2 i 4.5 no era possible fixar la longitud d'ona a 280 nm, ja que la línia base sortia del camp de treball del detector.

A la figura 1.2.12 es mostren els efectes del pH de l'eluent en el temps de retenció. El menor pH considerat, 4.2, és el de la dissolució de biftalat potàssic 0.003 M. Els altres valors són obtinguts mitjançant l'addició d'hidròxid sòdic.

A la figura 1.2.13 hi ha representats els espectres d'absorbància pel biftalat potàssic als pH de 4.2, 4.5, 5.0

i 5.5. El valor de l'absorció pel màxim, disminueix en augmentar el pH. Així, quan el pH està entre 4.2 i 4.5, no és possible treballar al màxim d'absorbància de l'eluent, 280 nm, degut al rang d'absorció del detector ultraviolat. Per tant és necessari treballar a 288 nm o longituds d'ona superiors. A pH 5 i més grans, es pot assolir el màxim d'absorbància a 280 nm.

Hem vist que, treballant amb la tècnica de fotometria indirecta, apareix un pic del sistema o del solvent, que també apareix quan s'injecta aigua. Aquest pic té una gran dependència amb el pH de l'eluent i pot produir problemes quan cal determinar l'anió sulfat.

Treballant a pH propers a 4 la resolució entre el sulfat i el pic del sistema és pobre, i dona lloc a errors en la seva determinació. En augmentar el pH, el temps de retenció del sulfat disminueix considerablement respecte al pic del sistema i als altres anions. A pH més alts, de l'ordre de 6, els pics de nitrat i sulfat es confonen i s'arriben a invertir.

Mantenint el pH entre 4.5 i 5.5 s'obté bona resolució i temps d'anàlisi, però el màxim d'absorció disminueix en augmentar el pH, i per tant la sensibilitat de l'anàlisi també disminueix. Cal doncs, arribar a un compromís. Es va trobar que treballant a pH 5 s'obtenia bona resolució per l'anió sulfat, temps d'anàlisi relativament curt i bona sensibilitat, incluent-hi l'avantatge que suposa el fet de

treballar sobre el màxim d'absorbància.

Les figures 1.2.3 i 1.2.14 mostren els cromatogrames corresponents a una barreja d'anions clorur, nitrat i sulfat a les condicions òptimes de concentració i pH de l'eluent.

Després d'aquest estudi, hom pot apreciar que les columnes d'alta capacitat no oferèixen gaires avantatges a l'hora de treballar amb la tècnica de fotometria indirecta. El fet d'haver de treballar a la zona de pujada a un màxim d'absorbància, fa que el soroll de fons de la línia base sigui gran i la sensibilitat molt pobre, entre 10 i 30 ppm pels anions estudiats.

L'estudi corresponent a la fotometria indirecta per a optimitzar l'anàlisi d'anions inorgànics a l'atmosfera, serà realitzat amb la columna Vydac, amb biftalat potàssic 0.003 M a pH 5.0 i a la longitud d'ona de 280 nm. Amb aquest mètode només es podran determinar els anions clorur, nitrat i sulfat, ja que el bromur es troba en concentracions massa baixes per a poder ser ben analitzat.

DESVIACIO ESTANDARD RELATIVA

La desviació estàndard relativa ha estat calculada en el rang de concentracions que es pot trobar a l'atmosfera. (taula VI).

Això s'ha fet injectant 10 vegades la mateixa mostra i mesurant l'alçada del pic al cromatograma. D'aquesta manera

es pot calcular la desviació estàndard, i dividint entre la mitjana i multiplicant per cent s'obté el tant per cent de desviació estàndard relativa (ZRSD).

Aquest valor correspon a l'error derivat del mètode analític.

PARAMETRES DE REGRESSIO

A la taula VII es mostren els paràmetres de regressió per als anions clorur, nitrat i sulfat. Els coeficients de regressió eren sempre majors de 0.9990.

A les figures 1.2.15, 1.2.16 i 1.2.17 hi ha les rectes de calibrat per a cada un dels anions.

FOTOMETRIA DIRECTA

Per a aquest tipus de fotometria s'ha utilitzat els eluents àcid metà-sulfònic i perclorat sàdic.

VARIACIO DE LA CONCENTRACIO DE L'ELUENT ACID META-SULFONIC

Les columnes d'alta capacitat requereixen concentracions d'eluent àcid metà-sulfònic elevades (0.2 M) per separar els anions en un temps relativament curt (taula VIII). Malgrat que és possible la detecció dels anions amb bona resolució i sensibilitat, l'utilització de concentracions d'eluent tan

elevades disminueix la vida de la columna. Per tant es va rebutjar la utilització de la columna Ionosphere amb aquest eluent.

A la taula IX es presenten els efectes de la concentració de l'eluent en la separació dels anions utilitzant la columna de baixa capacitat Vydac. S'ha fet proves a concentracions 0.012, 0.020 i 0.032 M. La concentració òptima de l'eluent és 0.02 M ja que la resolució és bona i el temps d'anàlisi curt (figura 1.2.18). Però com ja hem esmentat, aquesta concentració variarà depenent del temps de vida de la columna.

VARIACIO DEL PH DE L'ELUENT ACID META-SULFONIC

El pH de l'eluent s'ha variat mitjançant l'addició d'hidròxid sòdic. S'ha estudiat els valors de pH de 4, 4.7 i 5.3 (taula X). A la figura 1.2.19 es representen aquests resultats.

La variació del pH no té cap efecte en el temps de retenció.

VARIACIO DE LA LONGITUD D'ONA

Pel cas de la fotometria directa, la longitud d'ona és un paràmetre important a considerar. A la taula XI hi ha la variació de l'alçada del pic de l'anió (en unitats de l'integrador) referent a la longitud d'ona. S'ha fet des de

186 nm que és el límit inferior al qual pot treballar el detector fins a 204 nm on l'absorbància de tots els anions disminueix.

A la figura 1.2.20 són representats gràficament aquests resultats corresponents als anions clorur, bromur i nitrat.

Veient aquests resultats, hom pot dir que les longituds d'ona òptimes per a cada anió individualment són:

Cl ⁻	186 nm
Br ⁻	191 nm
NO ₃ ⁻	196 nm
SO ₄ ²⁻	186 nm

A l'hora de fer la determinació conjunta de tots ells, la longitud d'ona que utilitzarem serà de 190 nm, malgrat que podria ser entre 186 i 191 nm.

La sensibilitat disminueix en l'ordre bromur, nitrat, clorur. Pel bromur i nitrat el límit de detecció és de l'ordre de 1 ppb, i pel clorur de 5 ppb.

Després d'aquest estudi podem dir que la utilització de la columna Vydac amb l'eluent àcid metà-sulfònic 0.02 M a pH 4.2 és un bon mètode per a determinar els anions inorgànics, malgrat que aquests es trobin en concentracions molt petites.

A la figura 1.2.1 hi ha un cromatograma dels anions segons els paràmetres optimitzats

DESVIACIO ESTANDARD RELATIVA

Ha estat calculada en el rang de concentració trobat a l'atmosfera:

Cl ⁻	5 ppm
Br ⁻	0.5 ppm
NO ₃ ⁻	5 ppm

A la taula XII es mostren els resultats obtinguts.

El tant per cent de desviació estàndard relativa ha estat calculat injectant 10 vegades la mateixa mostra i mesurant l'alçada del pic al cromatograma.

PARAMETRES DE REGRESSIO

A la taula XIII hom mostra els paràmetres de regressió per als anions clorur, bromur i nitrat. Els coeficients de regressió sempre eren majors de 0.9990.

A les figures 1.2.21, 1.2.22 i 1.2.23 hi ha les rectes de calibrat per a cada un dels anions.

VARIACIO DE LA CONCENTRACIO DE L'ELUENT PERCLORAT SODIC

Columna Ionosphere

Amb la columna d'alta capacitat s'ha variat la concentració de perclorat sòdic des de 0.02 M a 0.06 M avaluant els temps de retenció (taula XIV).

Les resolucions són bones per a totes les concentracions. Malgrat que no es va avaluar el bromur, aquest surt entre el nitrit i nitrat amb bona resolució quan la columna és nova (figura 1.2.24).

Columna Vydac

Amb la columna Vydac s'ha avaluat la concentració de l'eluent des de 0.0012 a 0.0064 referent al temps de retenció (taula XV).

La concentració de l'eluent ha de ser com a màxim de 0.004 M, ja que la resolució entre bromur i nitrat és deficient (figura 1.2.25).

Amb aquesta columna i l'eluent perclorat sòdic no és possible la separació entre nitrit i bromur, ja que ambdós surten al mateix temps de retenció.

La variació dels temps de retenció amb el pH no ha estat avaluada, perquè en els valors d'acidesa permesos per a treballar amb aquests tipus de columnes no hi ha variacions

del pH, com ja hem comprovat per l'eluent àcid metà-sulfònic.

VARIACIO DE LA LONGITUD D'ONA

Columna Ionosphere

A la taula XVI hi ha representada la variació de l'alçada del pic al cromatograma envers la longitud d'ona, des de 186 a 204 nm.

A la figura 1.2.26 són representats gràficament aquests resultats.

Columna Vydac

Hom presenta la variació de l'alçada del pic al cromatograma envers la longitud d'ona (taula XVII), des de 186 nm fins a 204 nm.

A la figura 1.2.27 són representats gràficament aquests resultats per als anions clorur, bromur i nitrat.

Igual que en el cas de la utilització amb l'eluent àcid metà-sulfònic, hom considera que la longitud d'ona de treball millor per a determinar conjuntament els tres anions és la de 190 nm.

La sensibilitat disminueix en l'ordre bromur, nitrat, clorur, essent de 1 ppb per als dos primers i de 5 ppb per

al clorur. Aquesta és la mateixa, tant per la columna Vydac, com per la Ionosphère.

Després d'aquest estudi podem dir que, tant la columna Ionosphère amb una concentració d'eluent perclorat sòdic de 0.04 M, com la columna Vydac, amb una concentració d'eluent perclorat sòdic de 0.002 M, són mètodes bons per a analitzar els anions clorur, bromur i nitrat.

A les figures 1.2.28 i 1.2.29 hi ha els cromatogrames corresponents a la utilització de l'eluent perclorat sòdic amb les dues columnes.

DESVIACIO ESTANDARD RELATIVA

Columna Ionosphère

A la taula XVIII hi ha les desviacions estàndard relatives per als anions clorur, bromur i nitrat a les concentracions esmentades.

Columna Vydac

A la taula XIX hi ha les desviacions estàndard relatives per als anions clorur, bromur i nitrat a les concentracions trobades a l'atmosfera.

PARAMETRES DE REGRESSIO

Columna_Ionosphere

Hom representa a la taula XX els paràmetres de regressió. A les figures 1.2.30, 1.2.31 i 1.2.32 hi són representades gràficament les rectes de calibrat.

Columna_Vydac

Es troben a la taula XXI. A les figures 1.2.33, 1.2.34 i 1.2.35 hi són representades gràficament les rectes de calibrat per als anions clorur, bromur i nitrat.

Després de fer aquest estudi, es pot concloure dient que la cromatografia líquida de bescanvi iònic amb detecció ultraviolada és un bon mètode per a determinar els anions clorur, bromur, nitrat i sulfat a les concentracions presents a l'atmosfera.

Per a fer l'anàlisi d'aquests anions, hom ha escollit la columna Vydac.

Malgrat que la sensibilitat assolida per als anions a la fotometria directa és semblant per a les dues columnes, no és així a la fotometria indirecta, on aquesta és molt més

pobre quan es treballa amb la columna Ionosphère.

Els eluents escollits han estat els biftalat potàssic 0.003 M a pH 5 i longitud d'ona de 280 nm, l'àcid metà-sulfònic 0.02 M i longitud d'ona de 190 nm o el perclorat sòdic 0.004 M i longitud d'ona de 190 nm.

El perclorat sòdic és una mica més transparent que l'àcid metà-sulfònic a l'ultraviolat, però no permet la separació entre nitrit i bromur.

Les desviacions estàndard relatives, linealitats i sensibilitats són suficientment bones.

Els límits de detecció són entre 1 i 5 ppb pel clorur, nitrit, bromur i nitrat utilitzant la fotometria directa amb qualsevol columna i eluent, i d'unes 100 ppb per tots ells i el sulfat utilitzant la fotometria indirecta amb columna de baixa capacitat i eluent biftalat potàssic.

COMPARACIO ENTRE LA FOTOMETRIA DIRECTA I INDIRECTA

Un cop optimitzades les fotometries directa i indirecta per separat, hom ha procedit a la comparació dels dos mètodes per analitzar mostres reals de partícules captades als filtres, i avaluar la precisió dels dos tipus de fotometria. Això ha estat possible fer-ho amb els anions clorur i nitrat, que són els que es poden determinar per ambdós mètodes.

La taula XXII inclou les diferències de concentracions pels anions clorur i nitrat en utilitzar les fotometries

directa i indirecta. Entre parèntesi s'indica la desviació estàndard relativa del mètode analític calculada a les taules VI i XII.

Veient els resultats obtinguts, hom pot concloure dient que cal utilitzar els dos mètodes quan és necessària la determinació simultània de bromur i sulfat a una mostra. Altrament, qualsevol de les dues fotometries és vàlida.

Com que la sensibilitat és més gran a la fotometria directa, i l'anió clorur pot presentar errors a la seva determinació per fotometria indirecta quan la columna és vella, s'utilitzarà aquesta última només per a determinar l'anió sulfat.

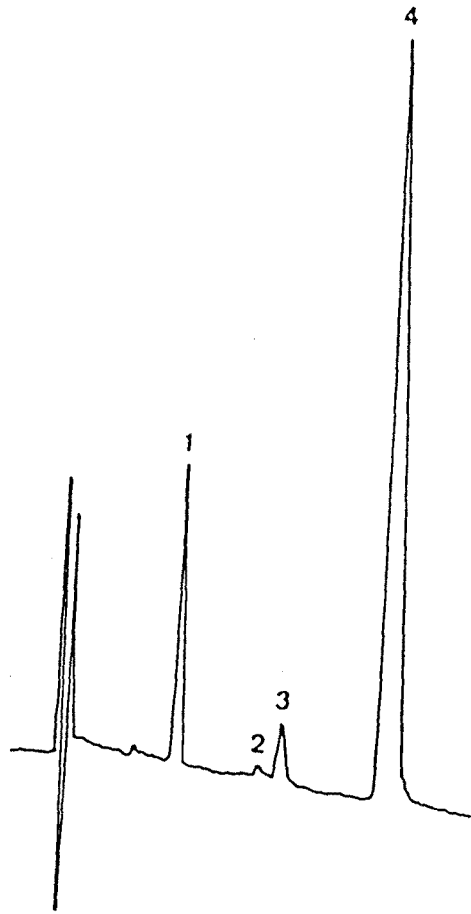


Figura 1.2.1

Cromatograma corresponent a una columna Vydac nova.

Eluent: àcid metà-sulfònic 0.02M; pH=4.3; flux: 2ml/min;

long.ona.: 190nm; sensib: 0.0025 u.a.; at.: 1024

1) clorur 5ppm, 2) nitrit 0.02ppm, 3) bromur 0.3ppm

4) nitrat 6ppm

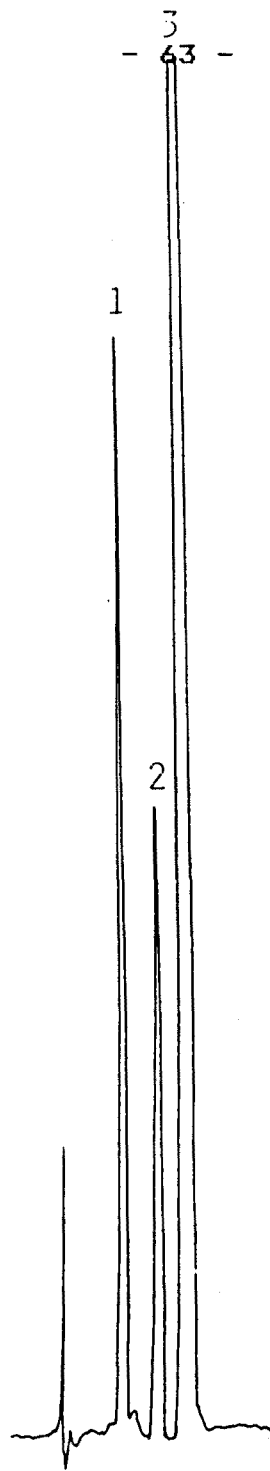


Figura 1.2.2

Cromatograma corresponent a una columna Vydac després de 300
injectades

Idèntiques condicions que a la figura 1.2.1 (excepte
atenuació)

1) clorur 5ppm, 2) bromur 0.5ppm, 3) nitrat 5ppm

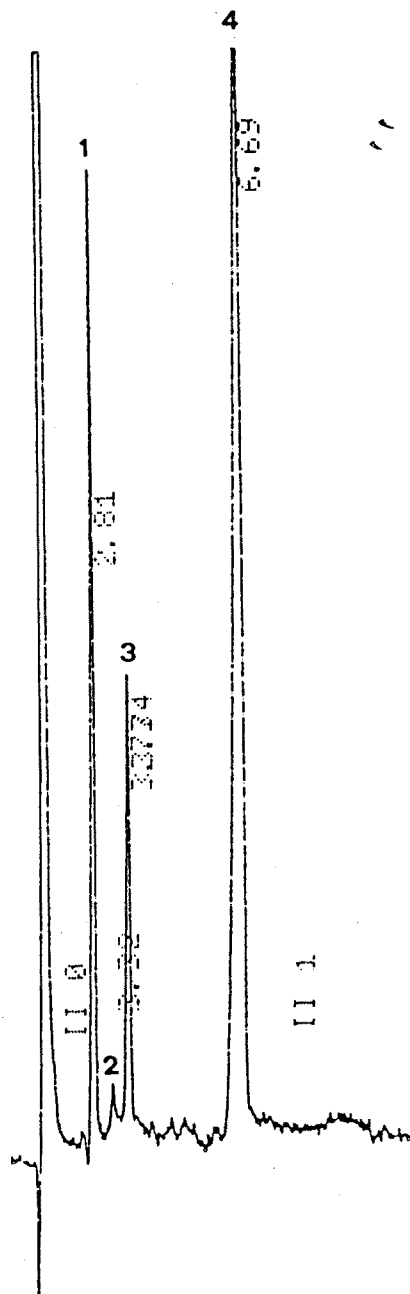


Figura 1.2.3

Cromatograma corresponent a una columna Vydac nova

Eluent: biftalat potàssic 0.003M; pH=5.0; flux: 2ml/min

long.ona: 280nm; sensib.: 1.28 u.a.; at.: 1

1) clorur 10ppm, 2) bromur 1ppm, 3) nitrat 10ppm

4) sulfat 40ppm

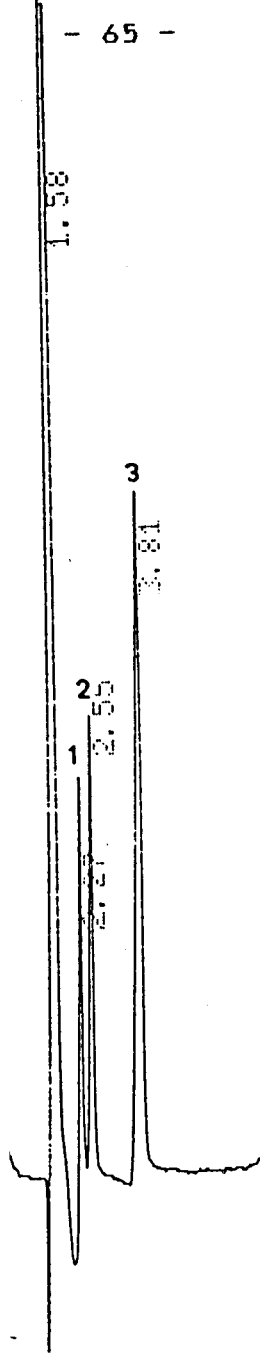


Figura 1.2.4

Cromatograma corresponent a una columna Vydac després de 1000 injectades

Idèntiques condicions que a la figura 1.2.3 (excepte sensibilitat i atenuació)

1) clorur 10ppm, 2) nitrat 20ppm, 3) sulfat 40ppm

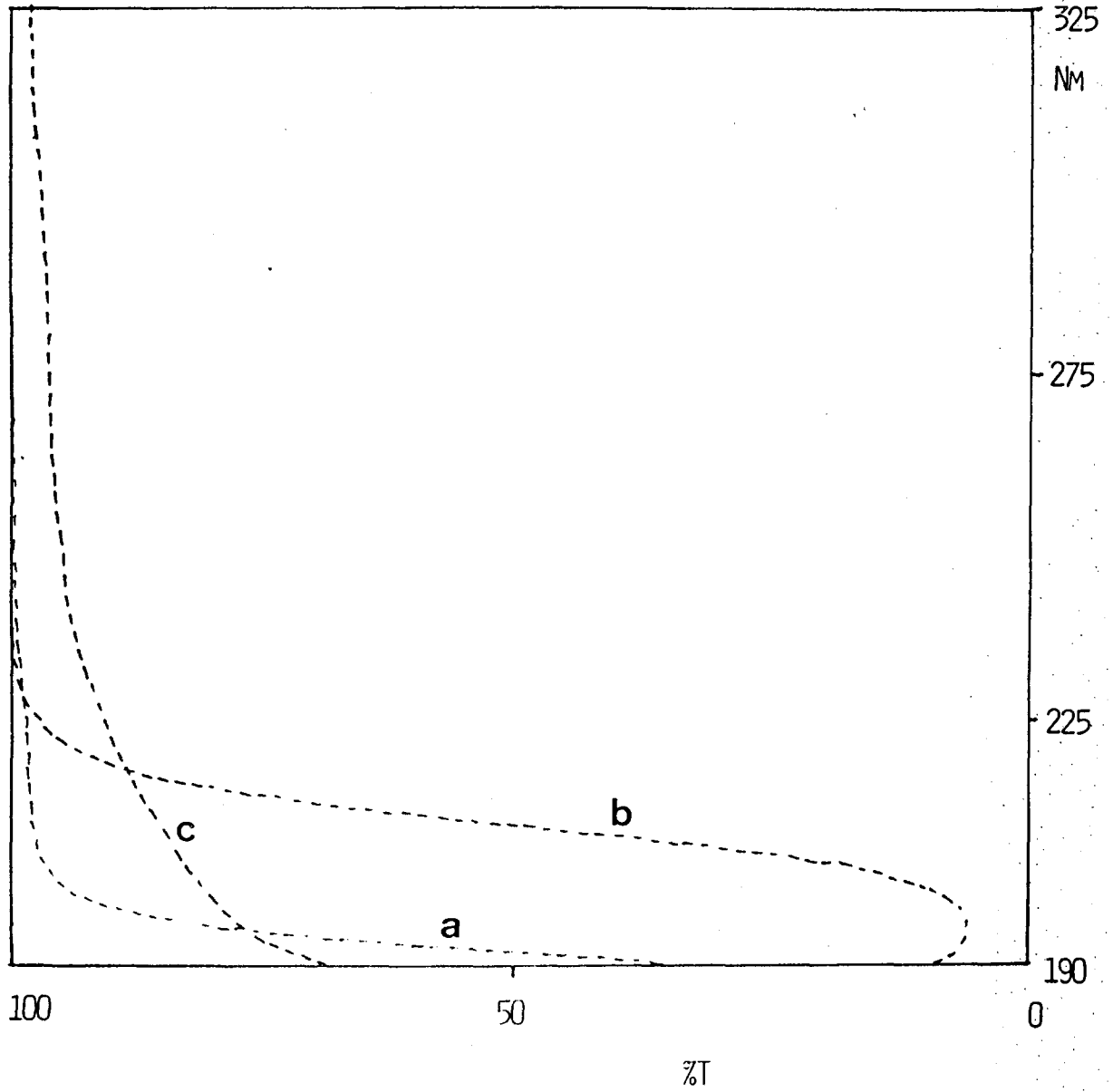


Figura 1.2.5

Espectres de transmissió

a) clorur 35ppm, b) bromur 10ppm, c) sulfat 100ppm

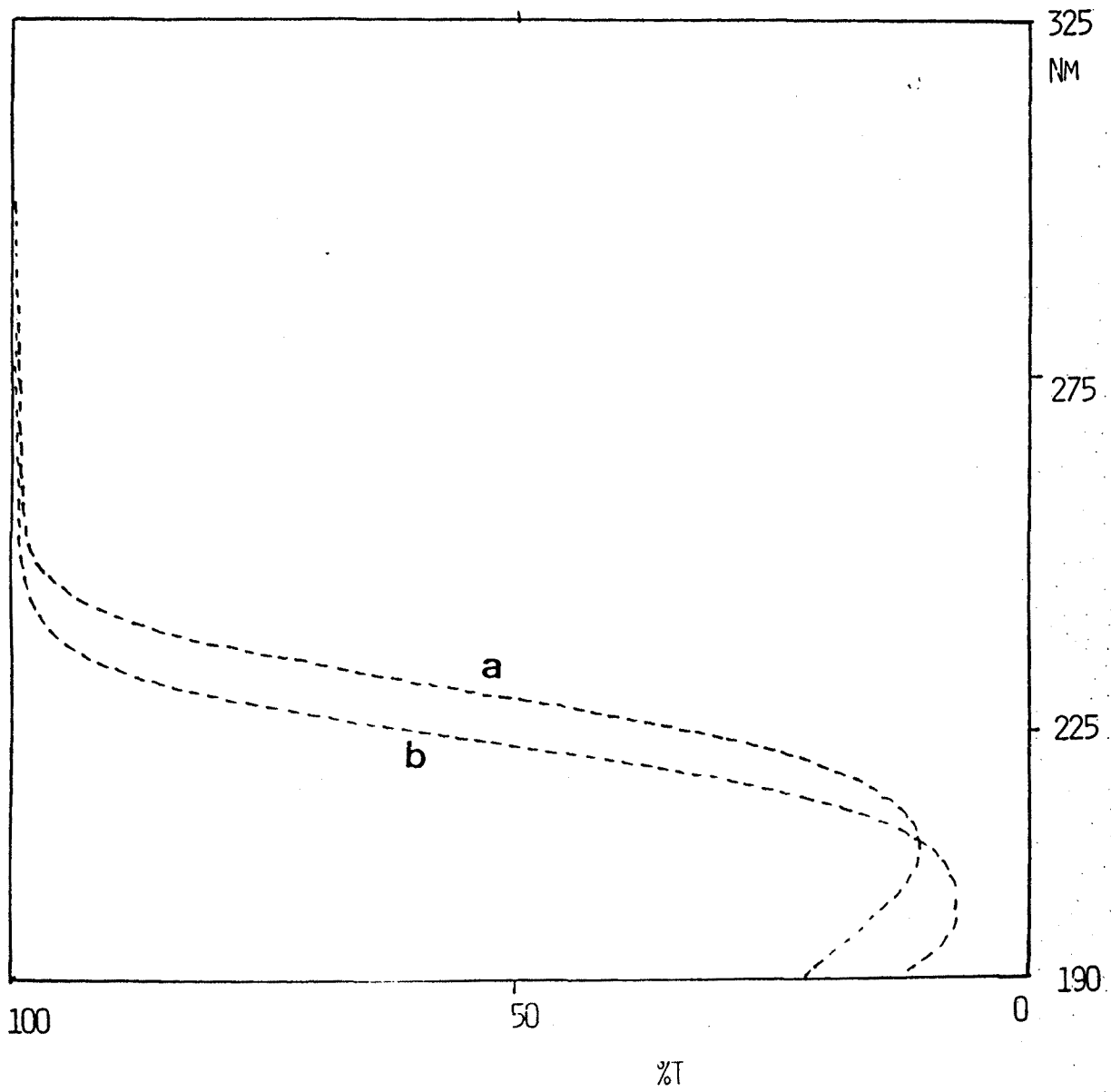


Figura 1.2.6

Espectres de transmissió

a) nitrit 9ppm, b) nitrat 7ppm

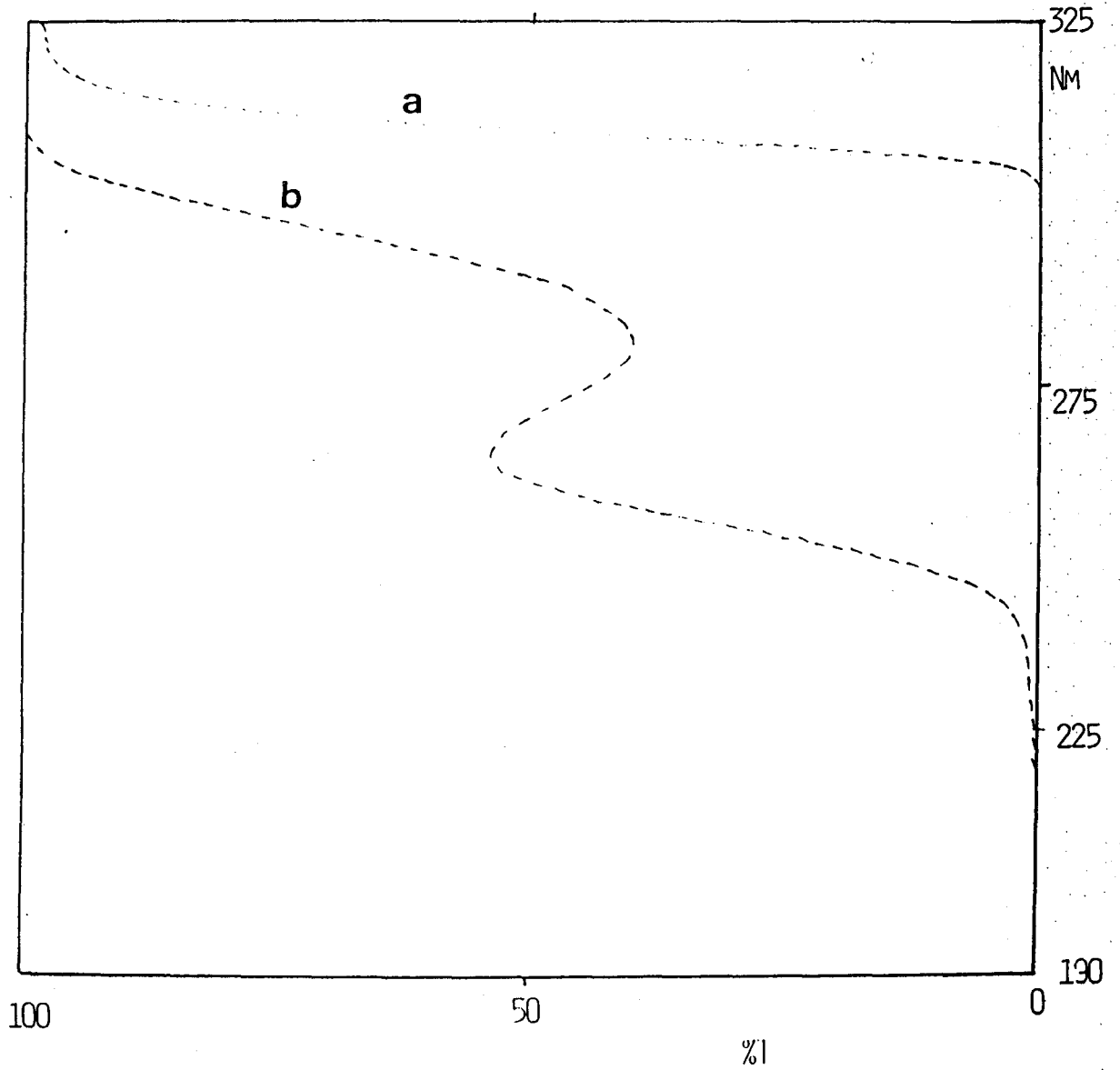


Figura 1.2.7

Espectres de transmissió del biftalat potàssic

a) 0.04M, b) 0.003M

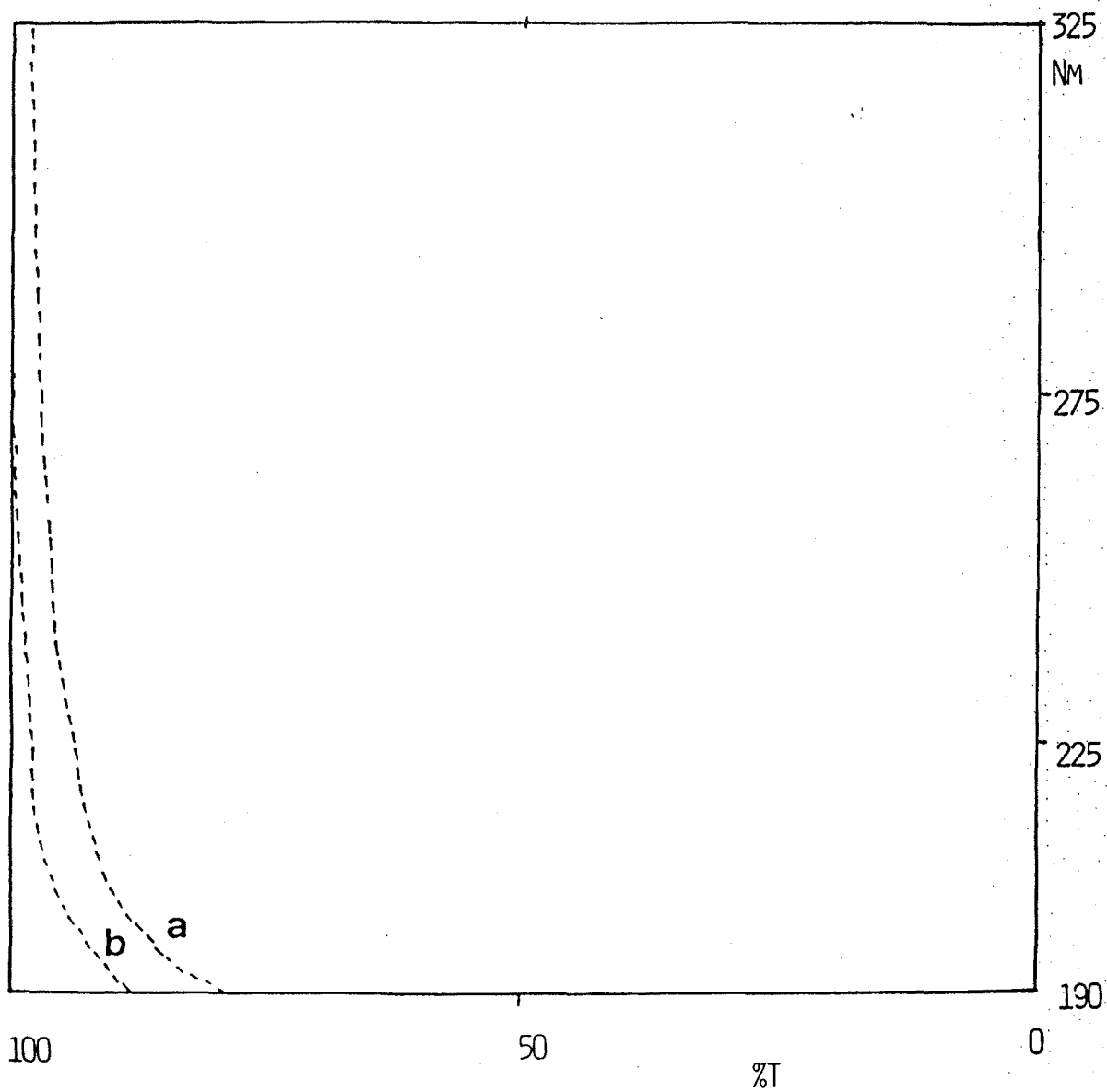


Figura 1.2.8

Espectres de transmissió

a) àcid metà-sulfònic 0.2M, b) perclorat sòdic 0.04M

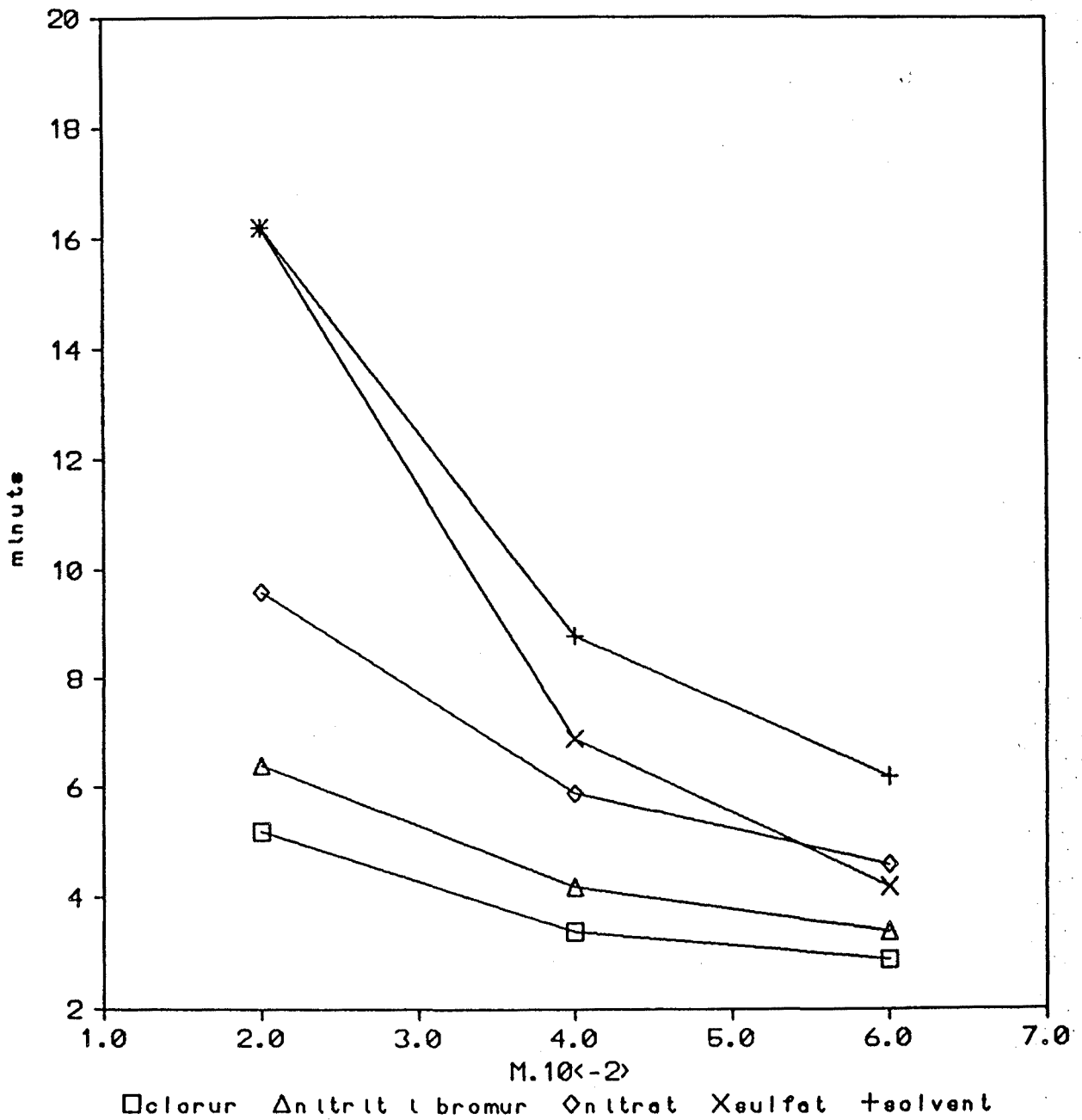


Figura 1.2.9

Variació del temps de retenció respecte de la concentració de l'eluent biftalat potàssic

Columna: Ionosphere; pH=4; flux: 2ml/min

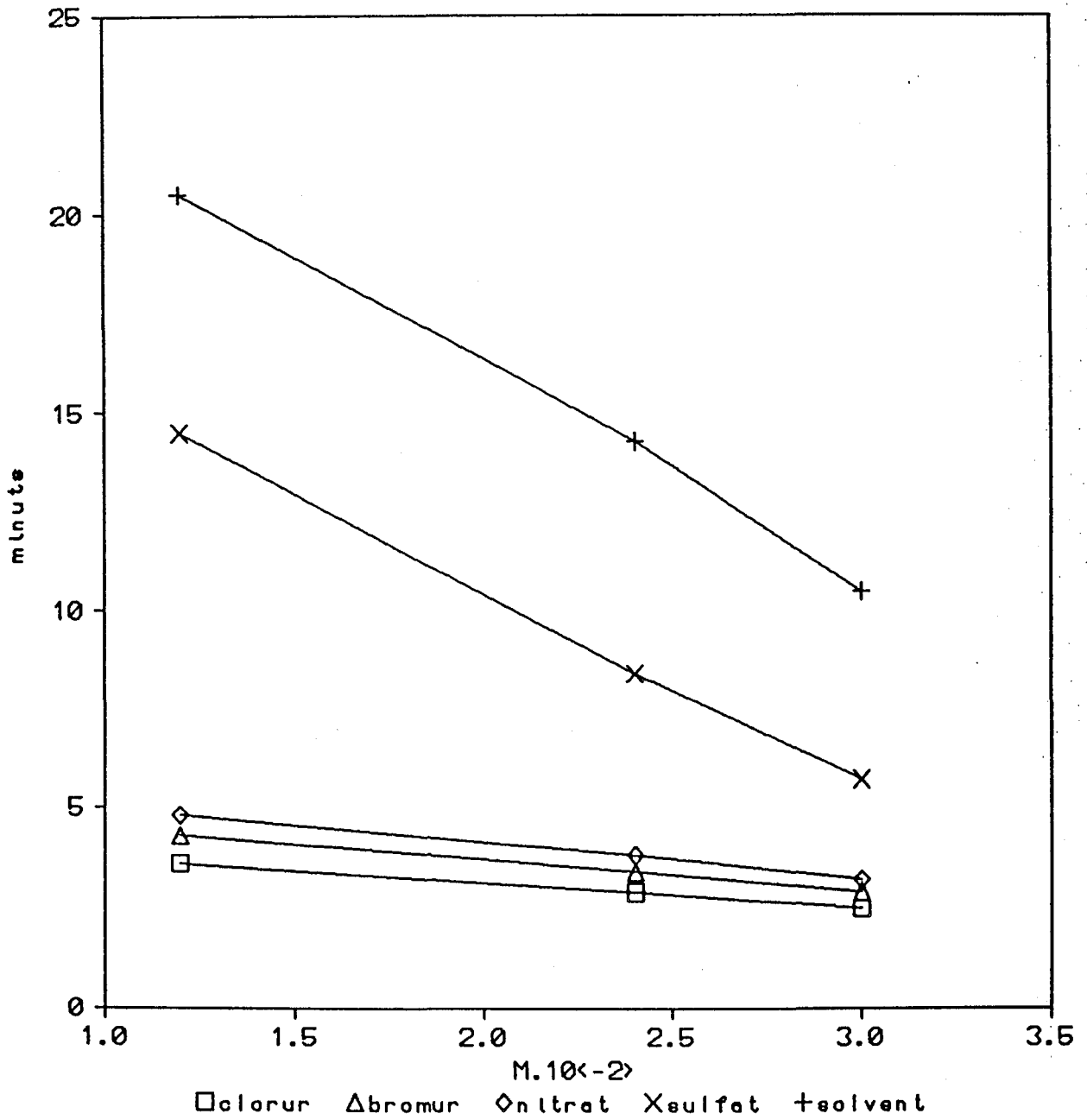


Figura 1.2.10

Variació del temps de retenció respecte de la concentració de l'eluent biftalat potàssic

Columna: Vydac; pH=5, flux: 2ml/min

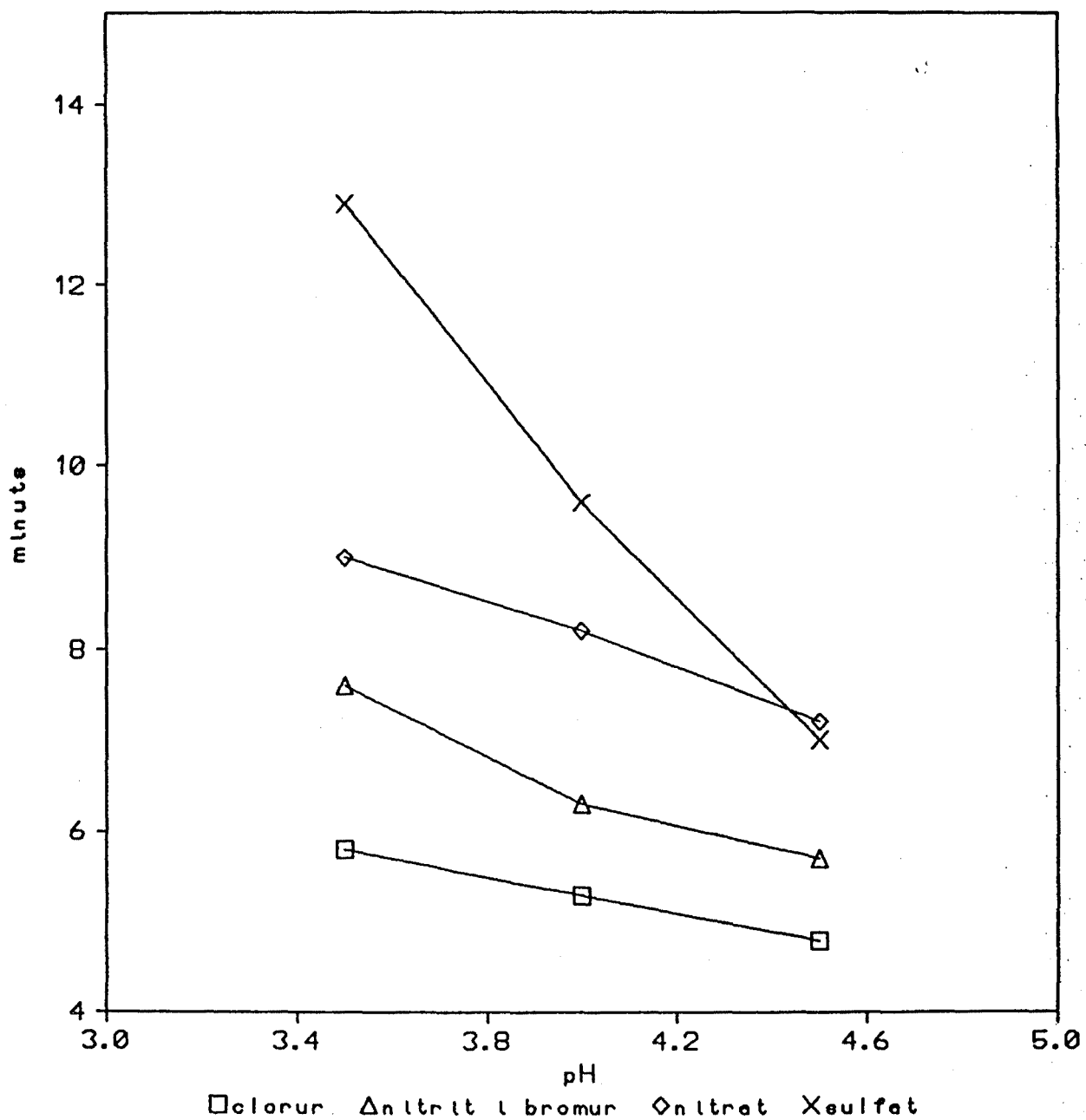


Figura 1.2.11

Variació del temps de retenció respecte del pH de l'eluent
biftalat potàssic 0.04M

Columna: Ionosphere; flux: 2ml/min

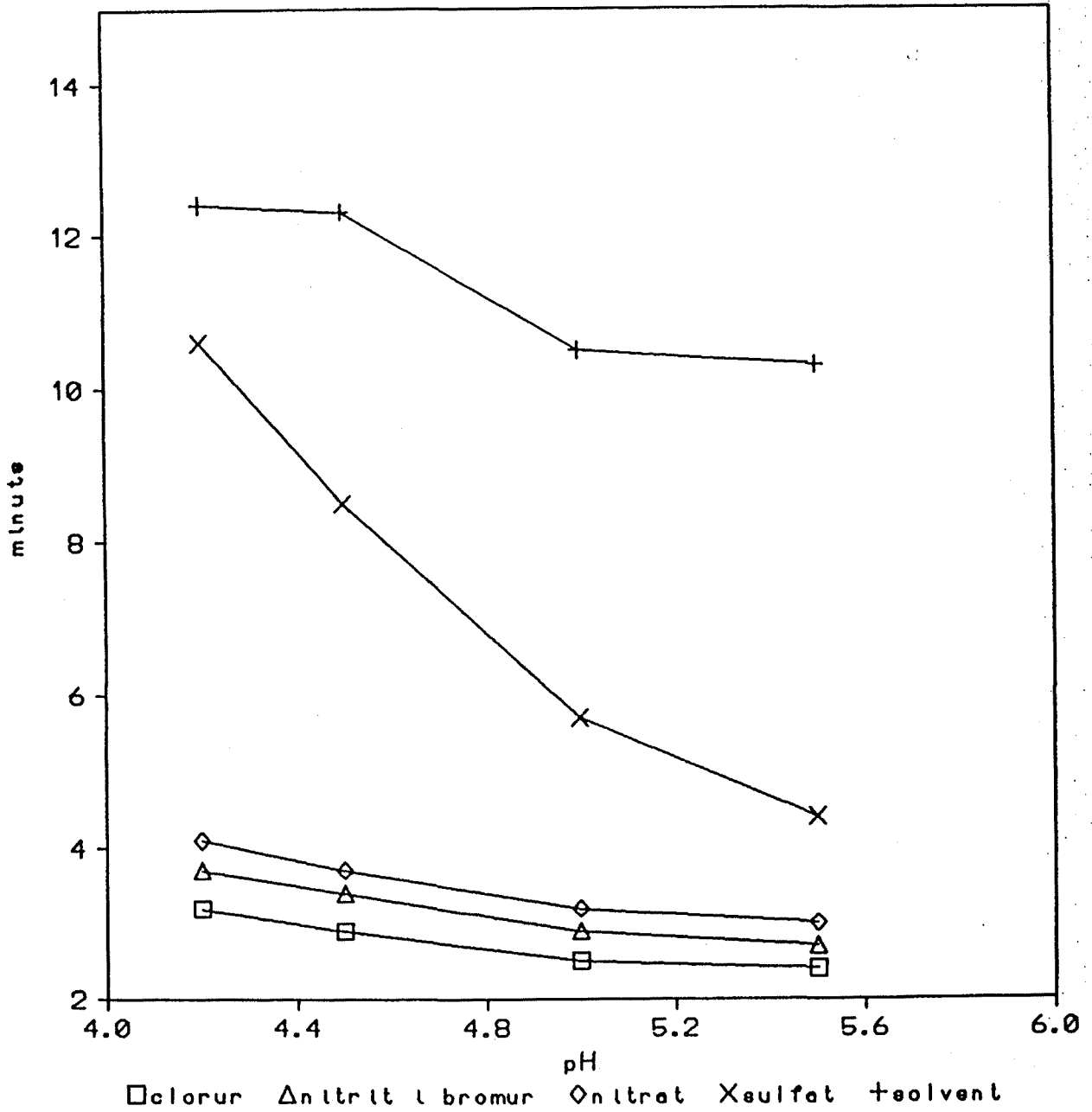


Figura 1.2.12

Variació del temps de retenció respecte del pH de l'eluent
biftalat potàssic 0.003M

Columna: Vydac; flux: 2ml/min

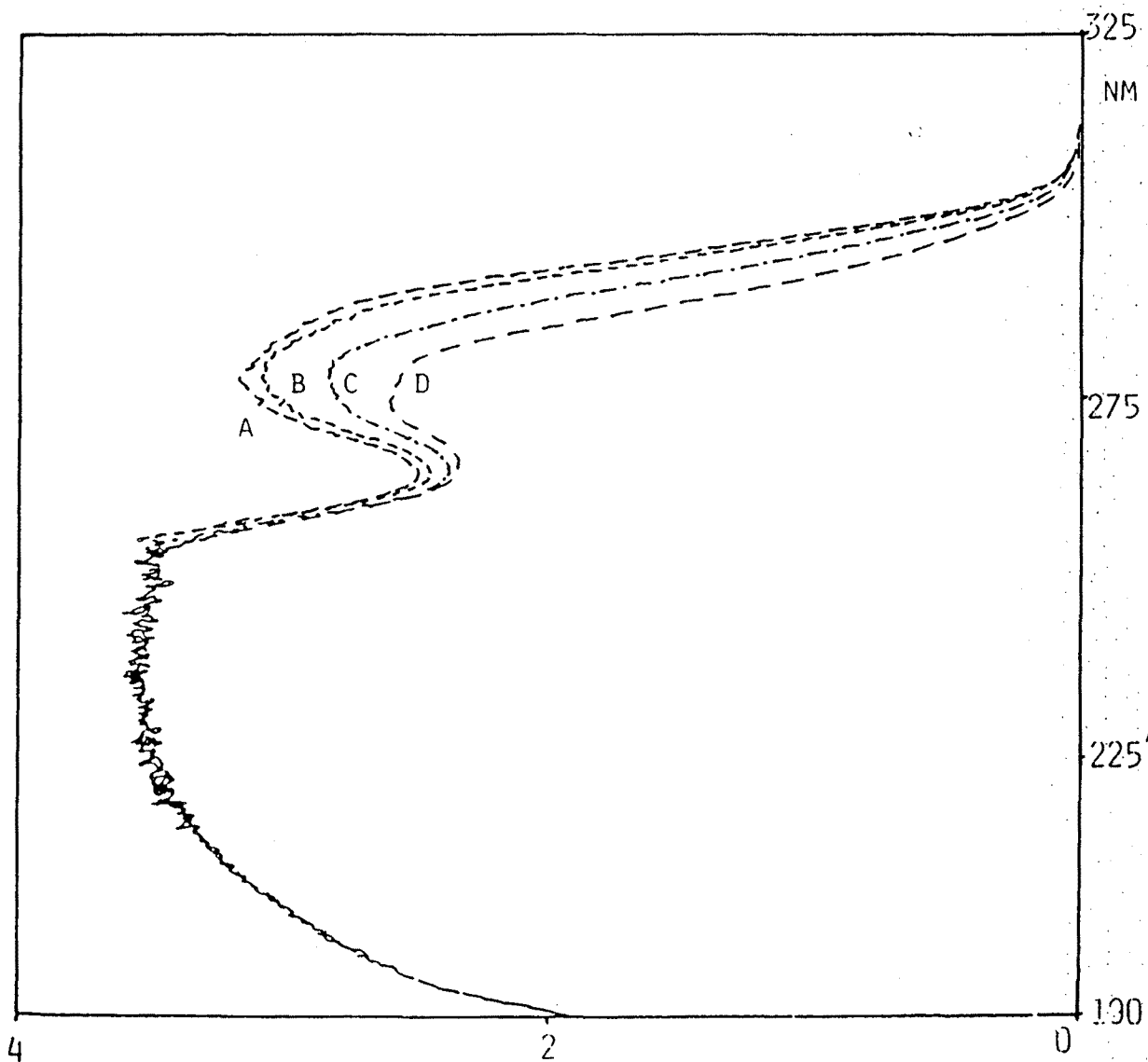


Figura 1.2.13.

Espectres d'absorbància del biftalat potàssic 0.003M

a) pH=4.2, b) pH=4.5, c) pH=5.0, d) pH=5.5

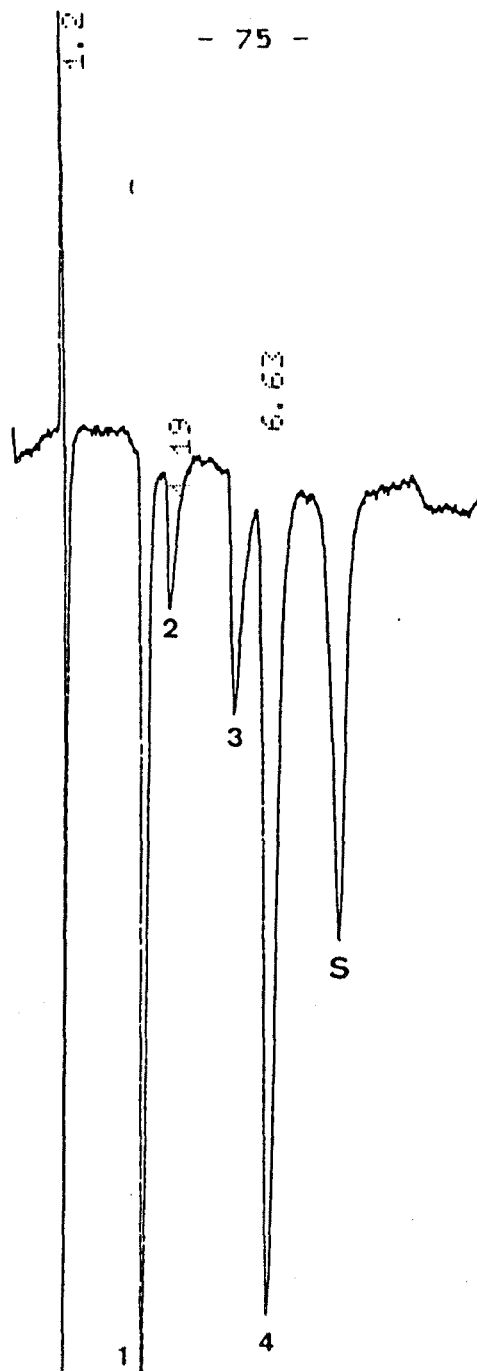


Figura 1.2.14

Columna: Ionosphère; eluent: biftalat potàssic 0.04M;
pH=4.0;

flux: 2ml/min; long.ona: 308nm; sensib.: 0.0025; at: 64

1) clorur 141ppm, 2) nitrit 182ppm, 3) nitrat 146ppm,

4) sulfat 185ppm, 5) solvent

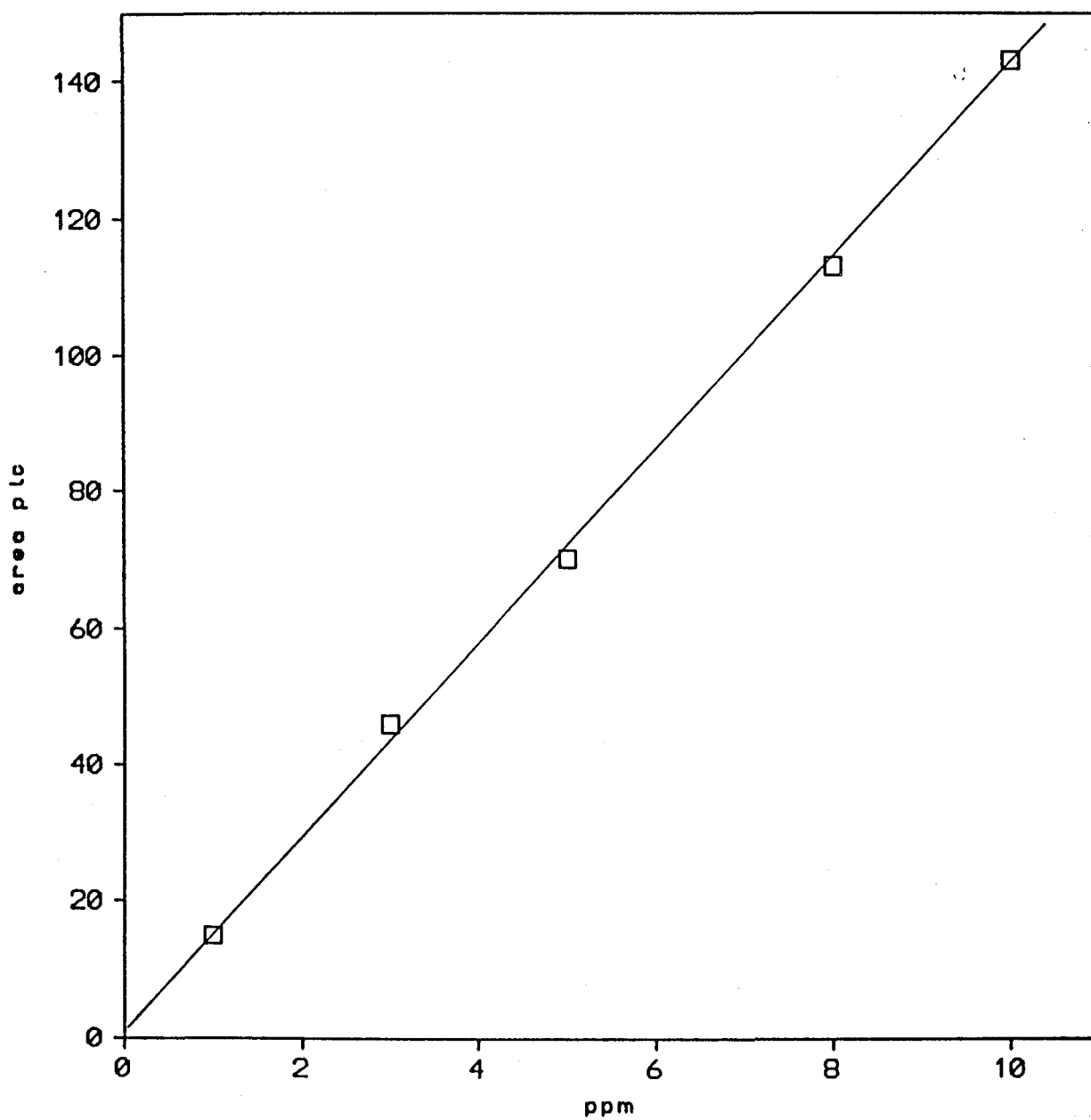


Figura 1.2.15

Recta de calibrat de l'anió clorur ($r=0.9990$)

Columna: Vydac; eluent: biftalat potàssic 0.003M

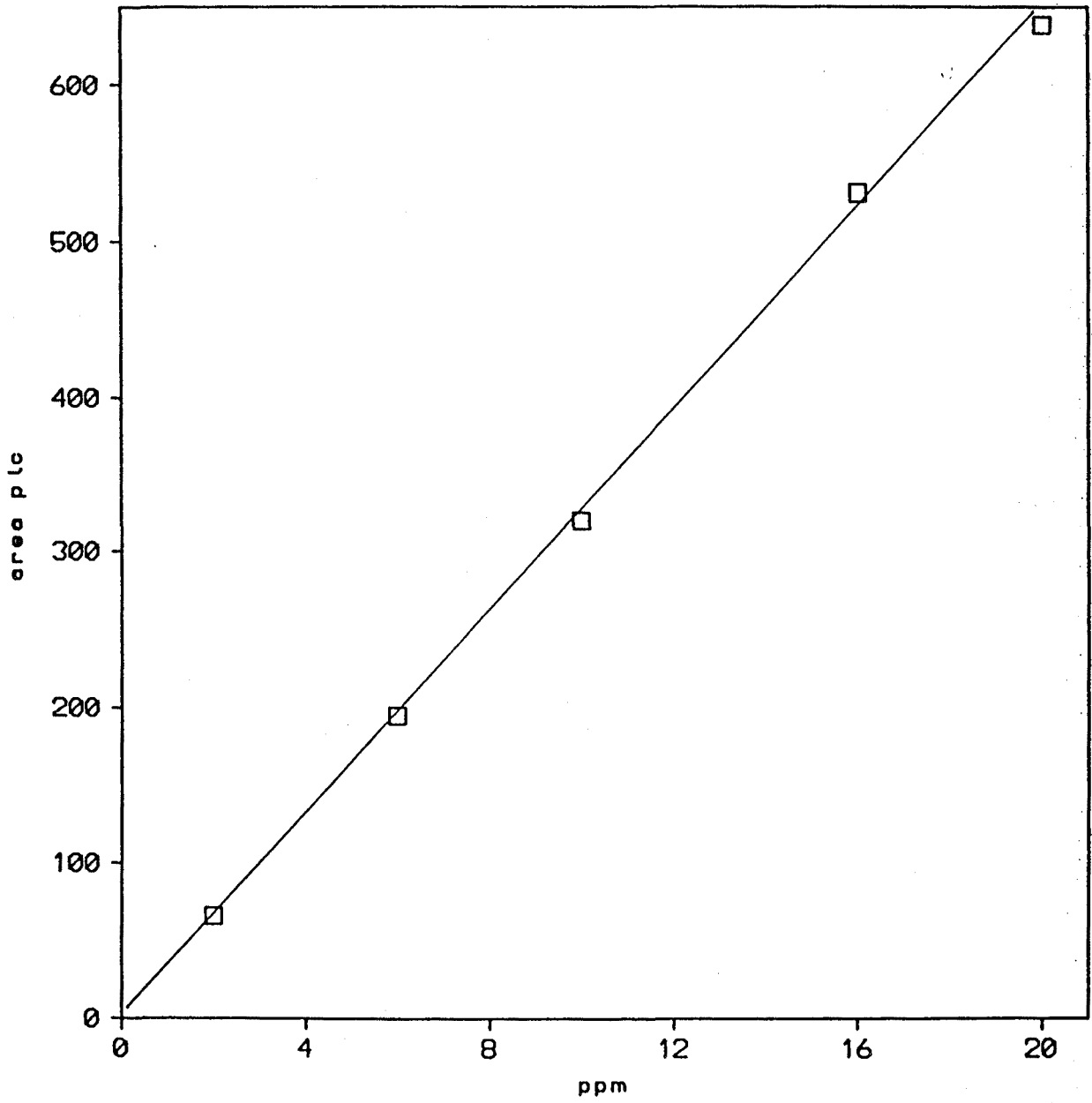


Figura 1.2.16

Recta de calibrat de l'anió nitrat ($r=0.9994$)

Columna: Vydac; eluent: biftalat potàssic 0.003M

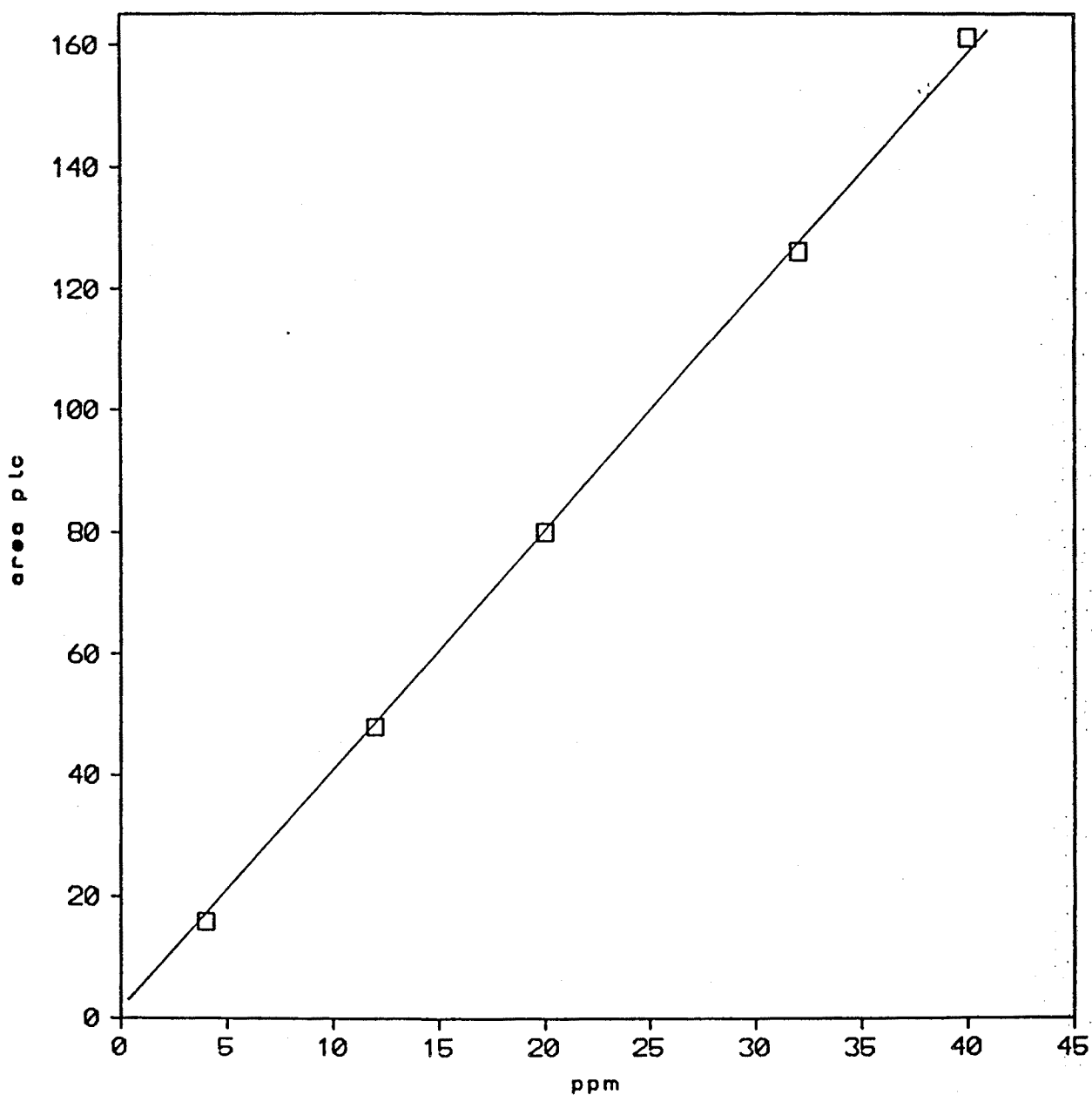


Figura 1.2.17

Recta de calibrat de l'anió sulfat ($r=0.9999$)

Columna: Uydac; eluent: biftalat potàssic 0.003M

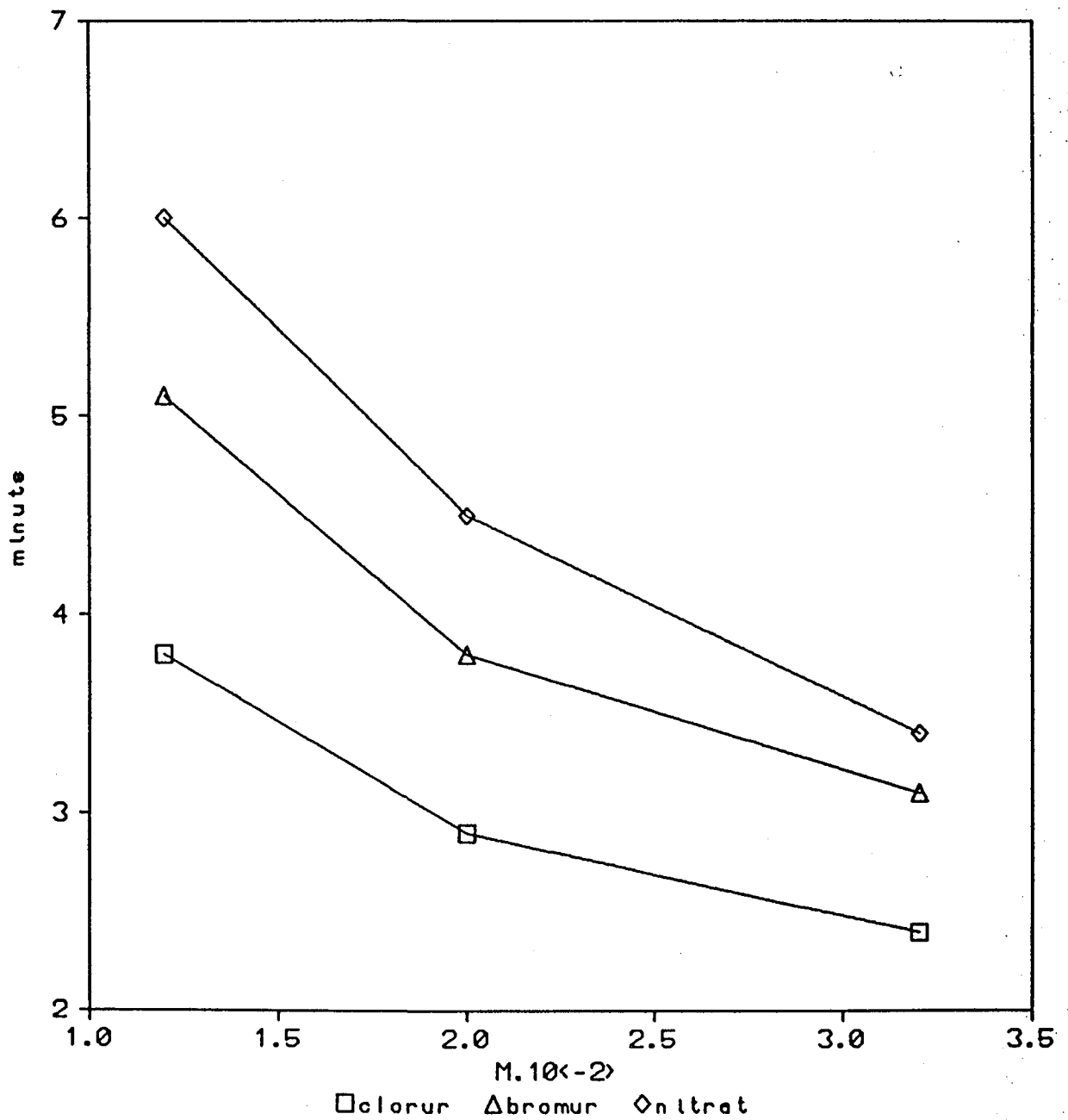


Figura 1.2.18

Variació del temps de retenció respecte de la concentració de l'eluent àcid metà-sulfònic

Columna: Vydac; pH=4.2; flux: 2ml/min

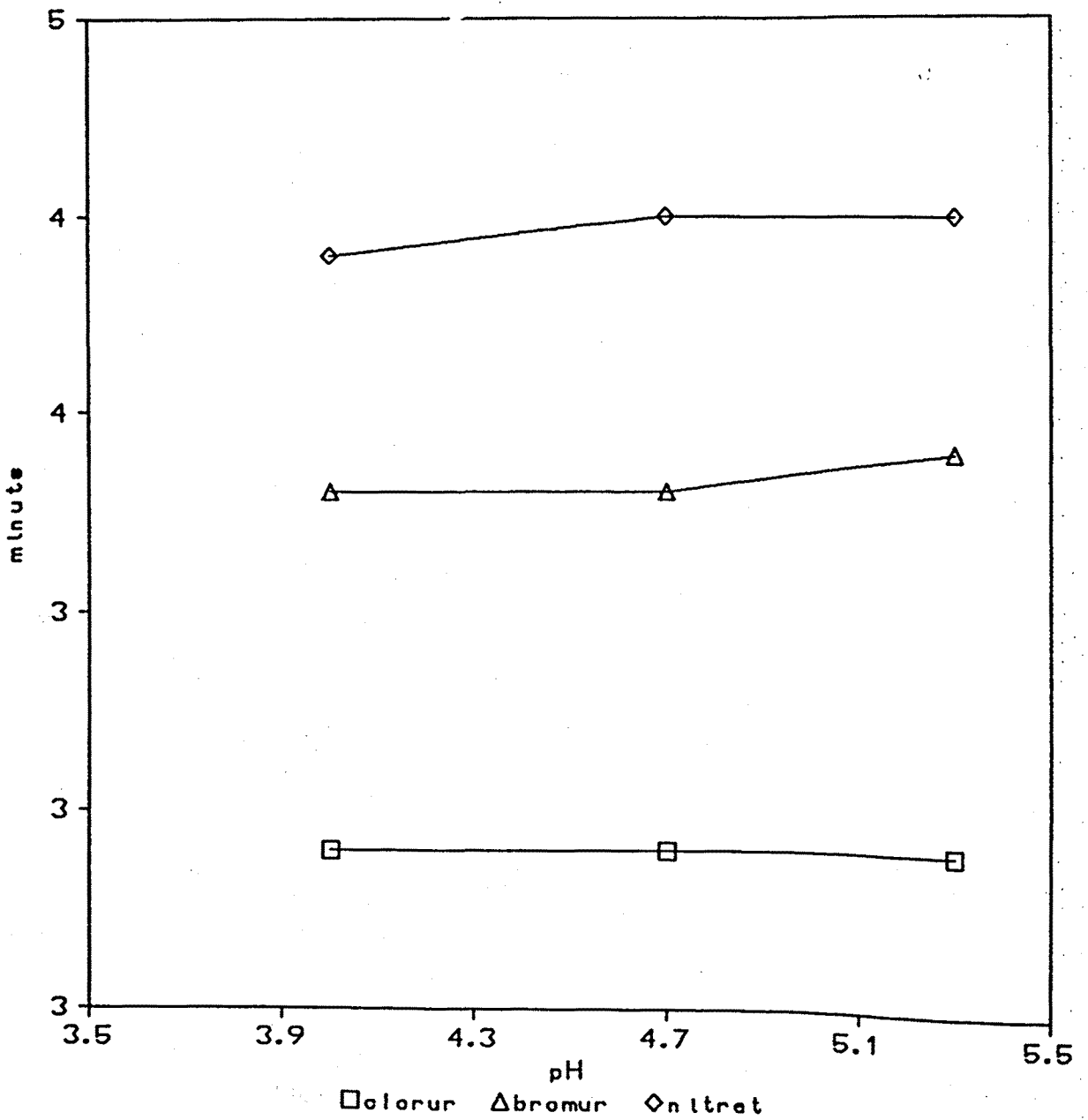


Figura 1.2.19

Variació del temps de retenció respecte del pH de l'eluent àcid metà-sulfònic 0.02M

Columna: Vydac; flux: 2 ml/min

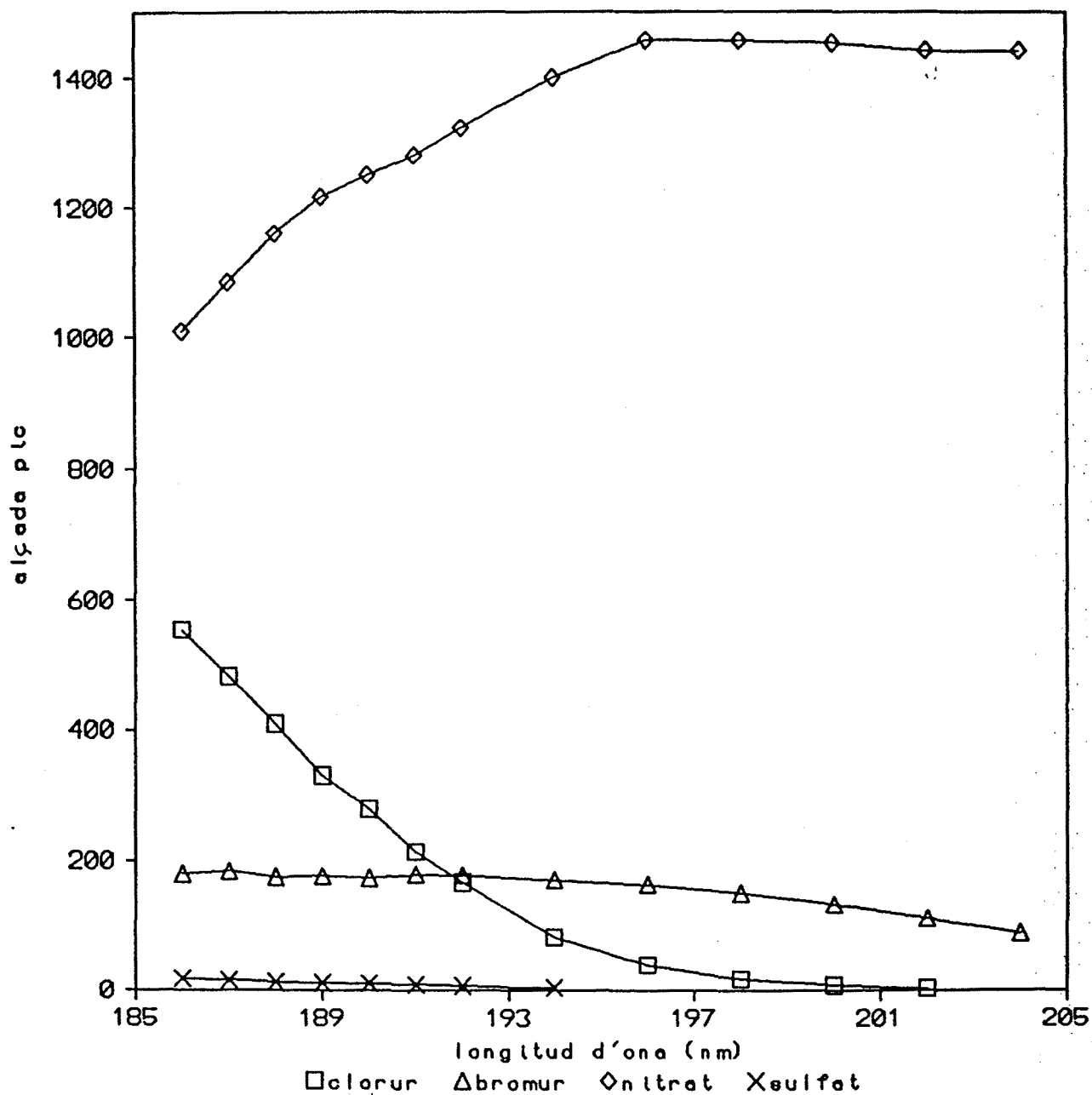


Figura 1.2.20

Variació de l'alçada del pic al cromatograma respecte de la longitud d'ona

Columna: Vydac; Eluent: àcid metà-sulfònic 0.02M; pH=4.2;

flux: 2ml/min

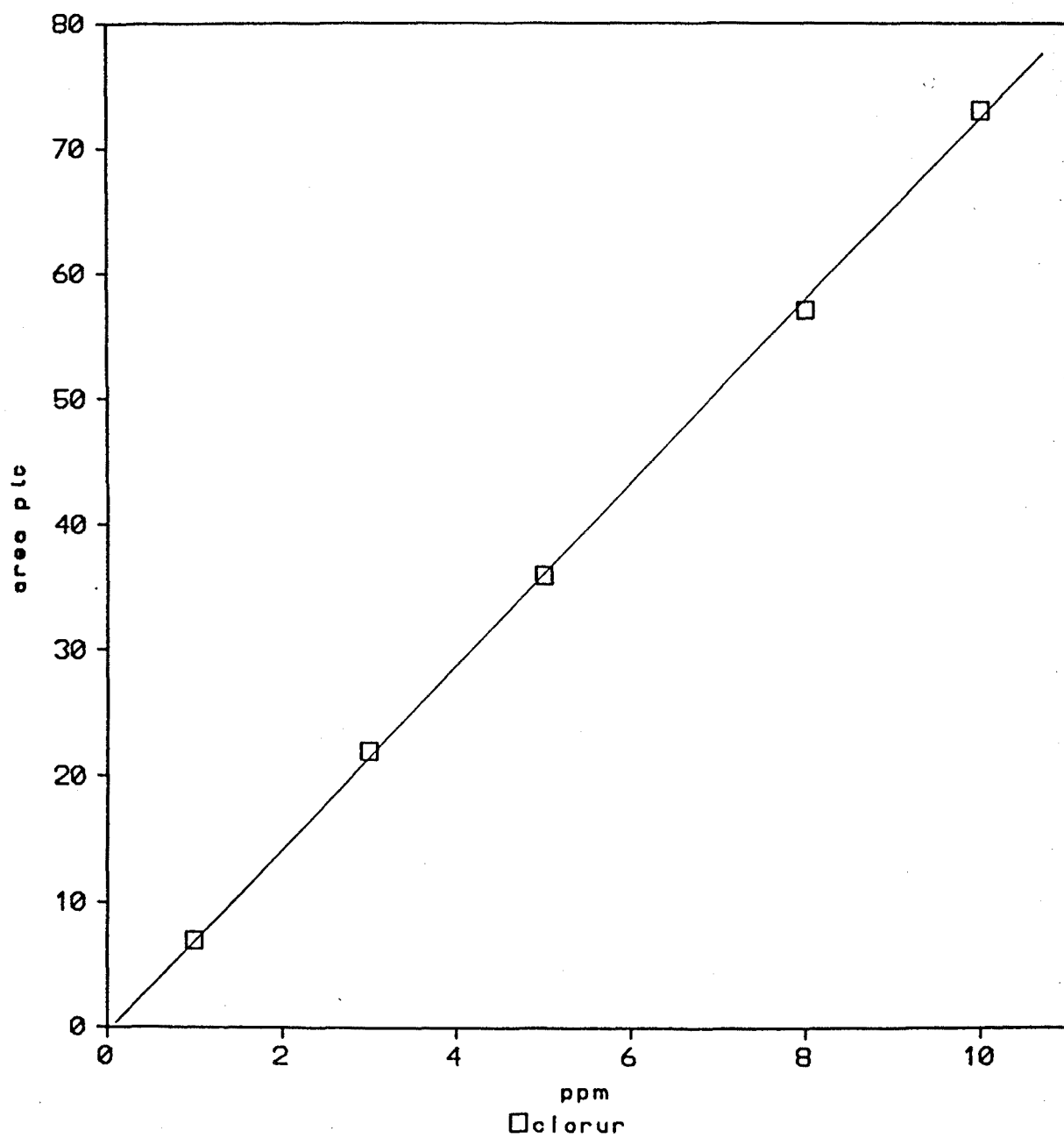


Figura 1.2.21

Recta de calibrat de l'anió clorur ($r=0.9996$)

Columna: Vydac; eluent: àcid metà-sulfònic 0.02M

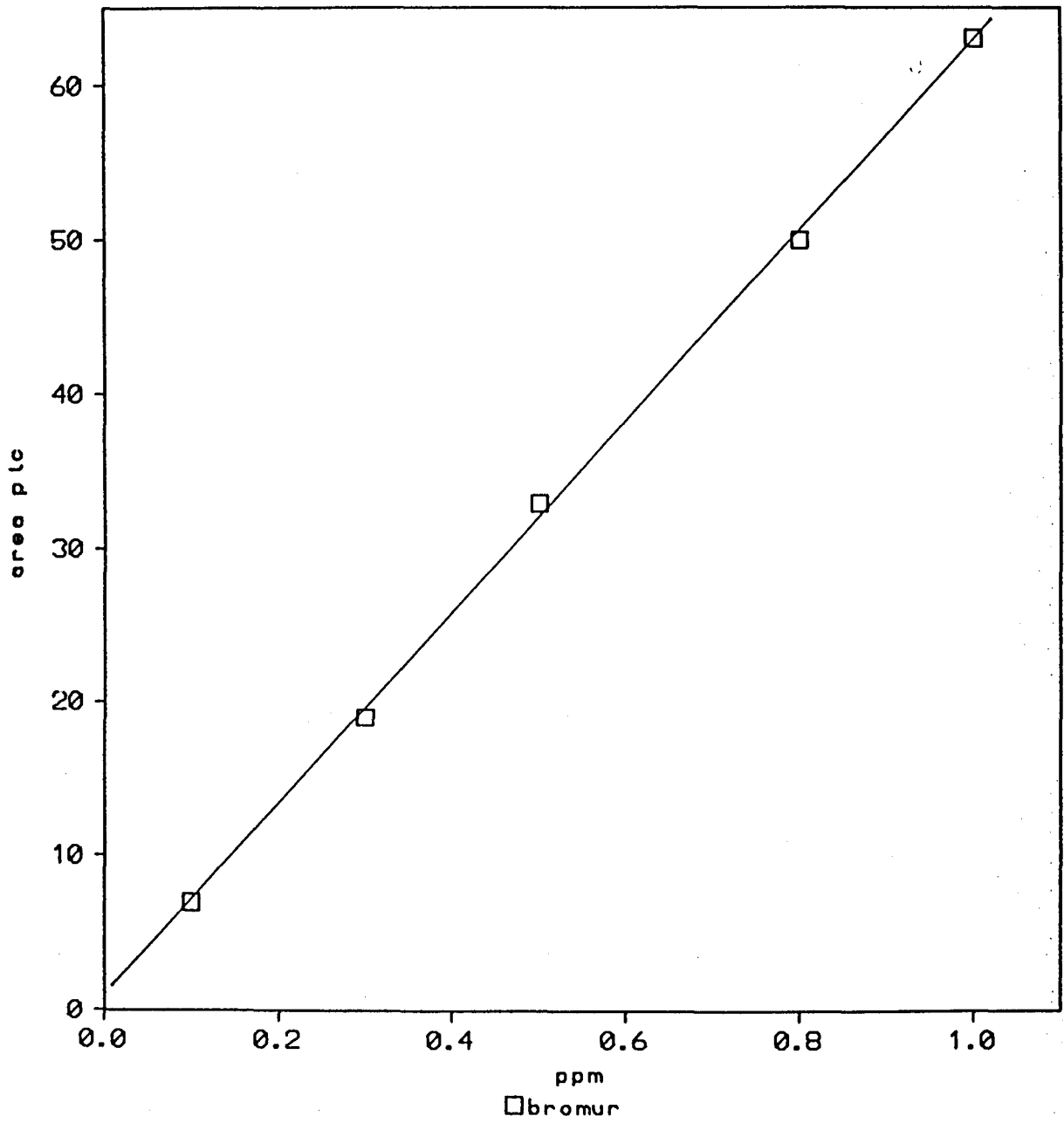


Figura 1.2.22

Recta de calibrat de l'anió bromur ($r=0.9996$)

Columna: Vydac; eluent: àcid metà-sulfònic 0.02M

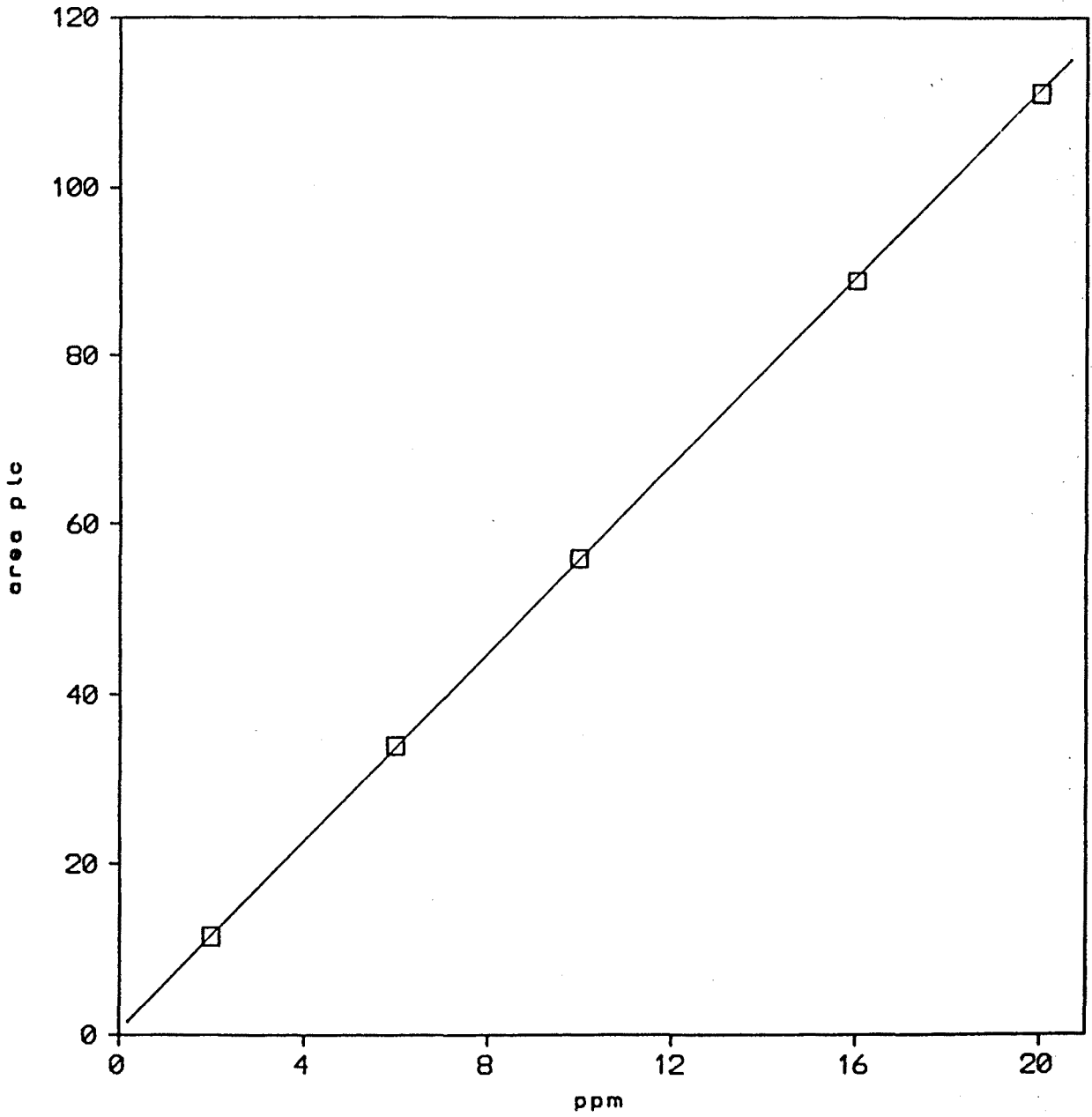


Figura 1.2.23

Recta de calibrat de l'anió nitrat ($r=0.9999$)

Columna: Vydac; eluent: àcid metà-sulfònic 0.02M

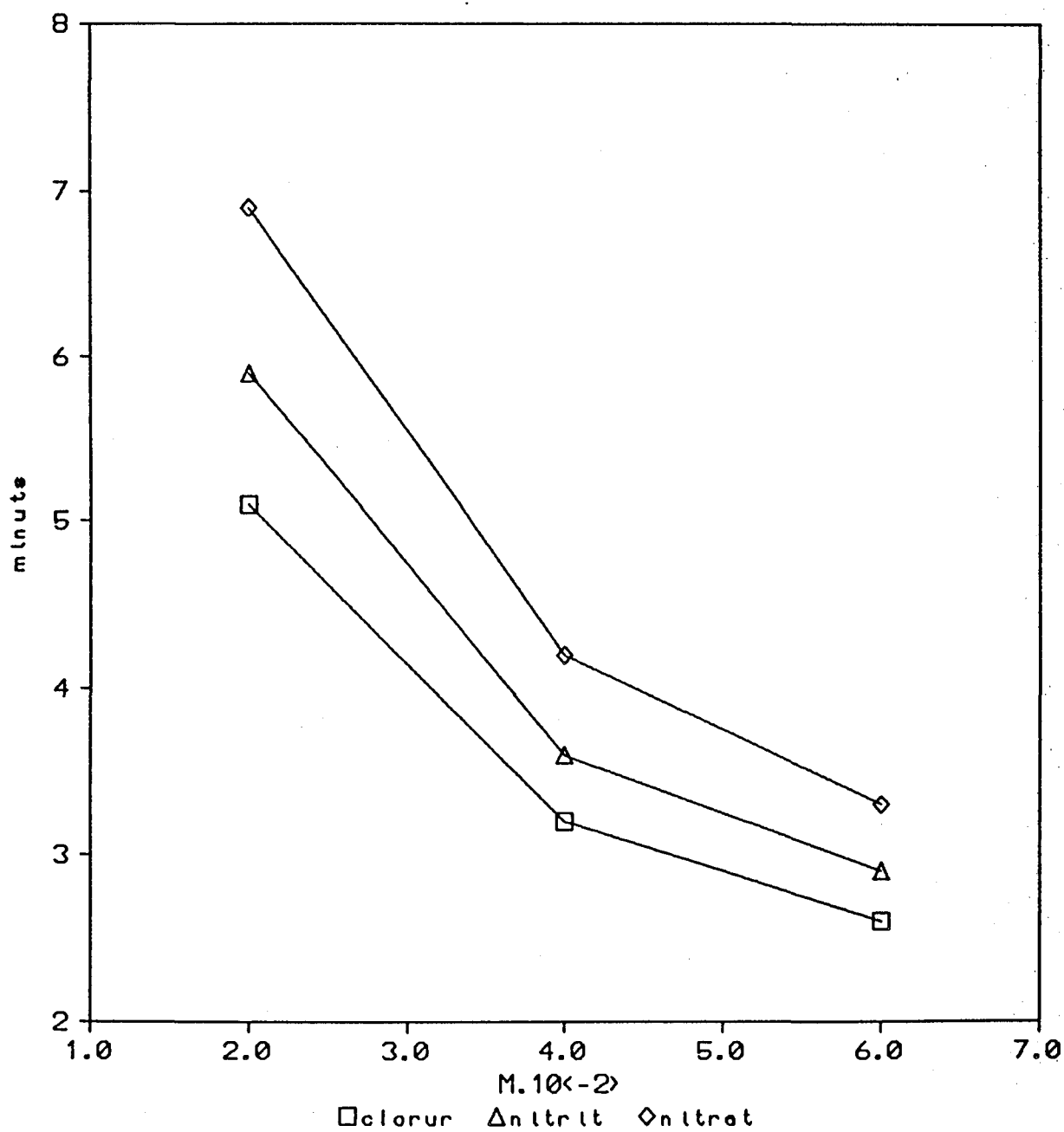


Figura 1.2.24

Variació del temps de retenció respecte de la concentració de l'eluent perclorat sòdic

Columna: Ionosphere; pH=5.5; flux: 2ml/min

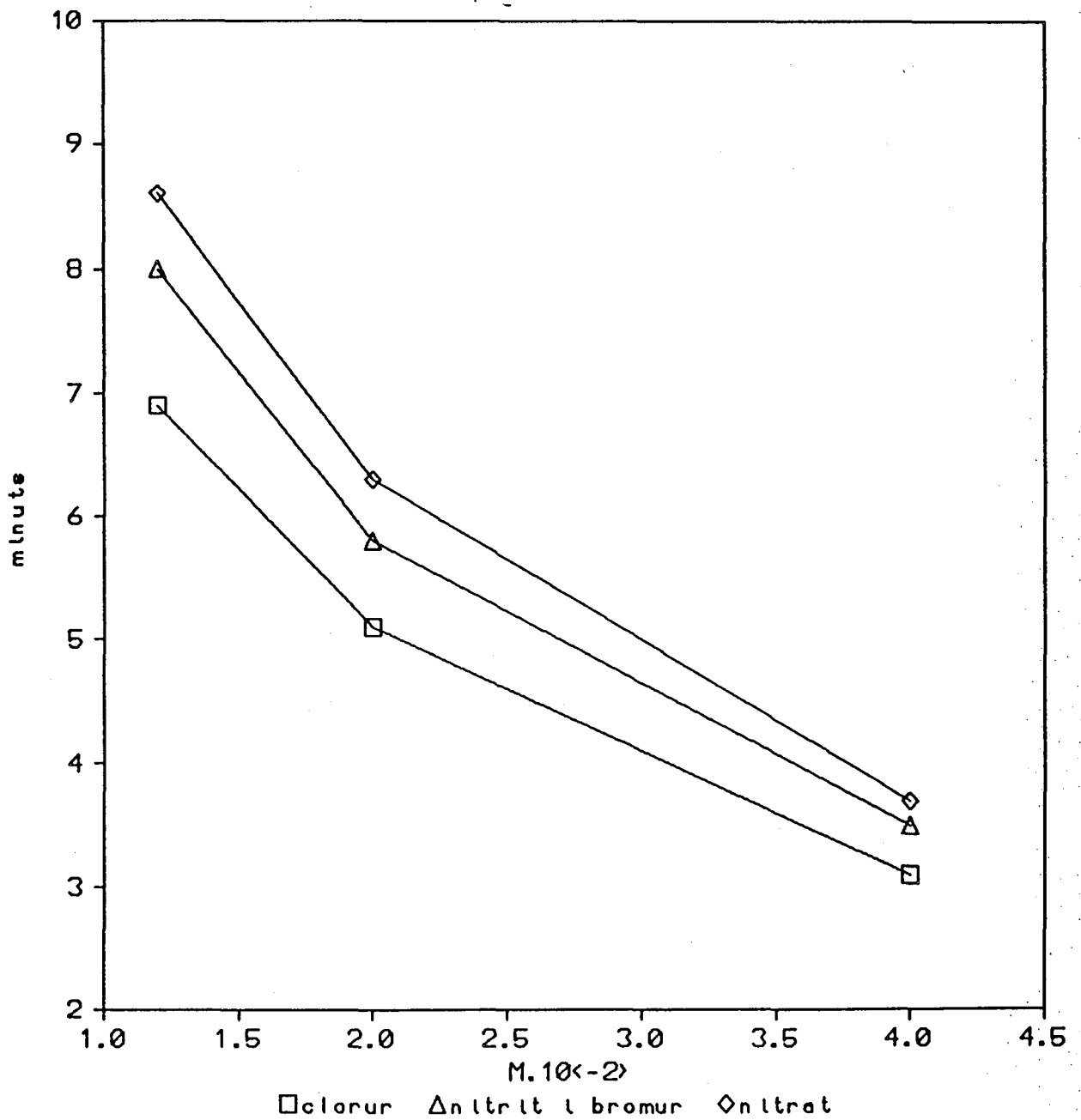


Figura 1.2.25

Variació del temps de retenció respecte de la concentració de l'eluent perclorat sòdic

Columna: Vydac; pH=5.5; flux: 2ml/min

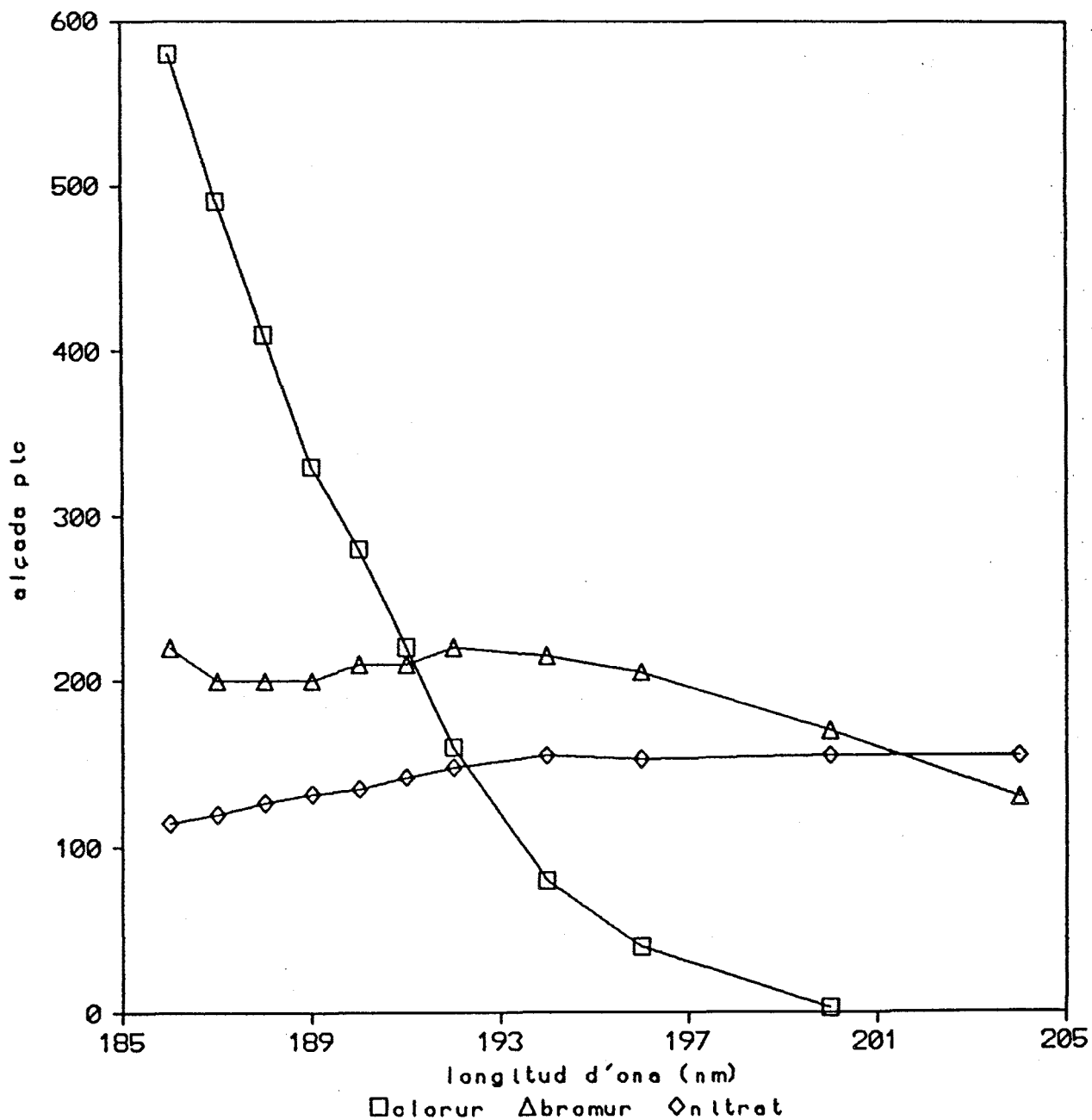


Figura 1.2.26

Variació de l'alçada del pic al cromatograma respecte de la longitud d'ona

Columna: Ionosfèrre; eluent: perclorat sòdic 0.04M; pH=5.5

flux: 2ml/min

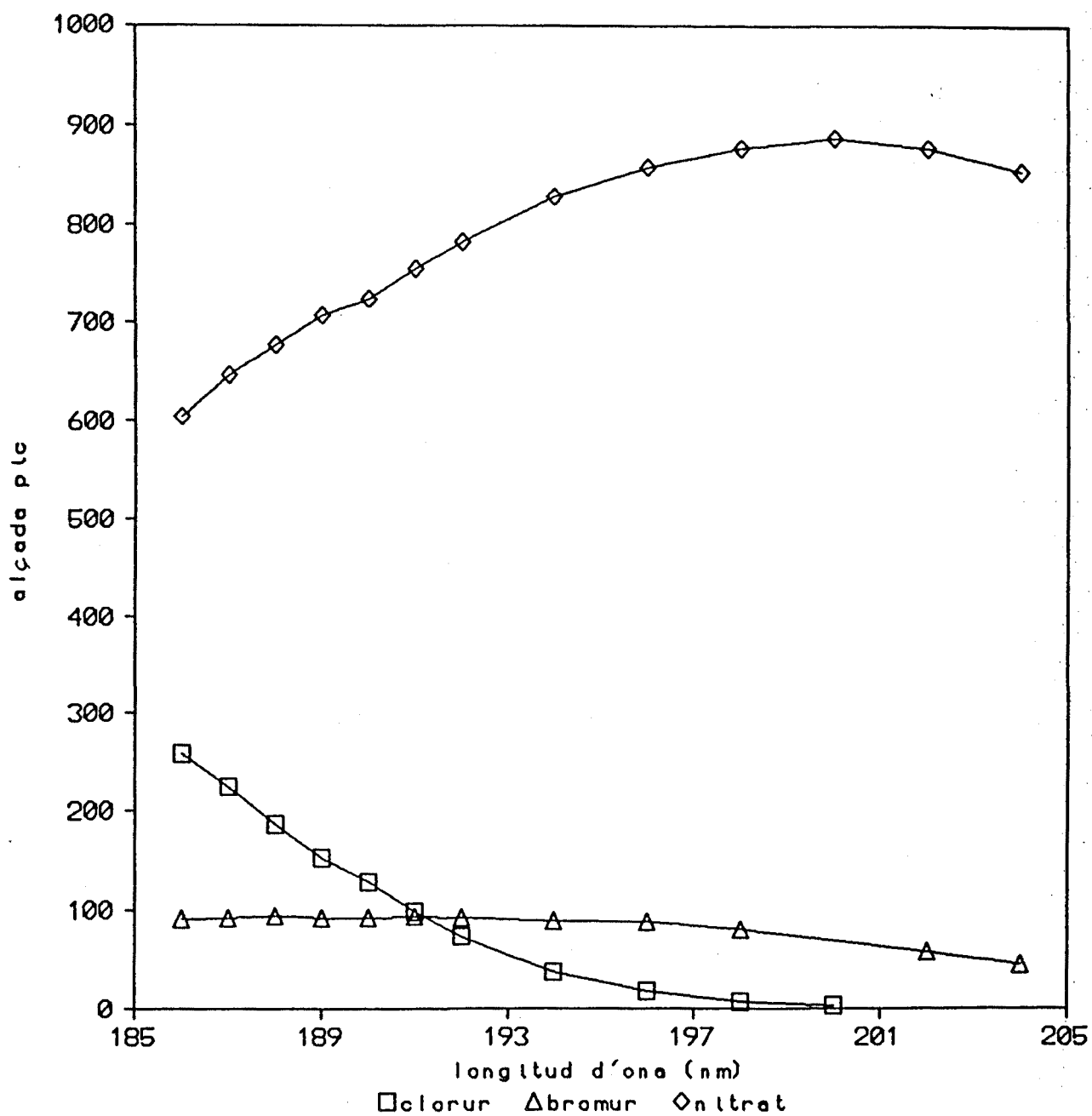


Figura 1.2.27

Variació de l'alçada del pic al cromatograma respecte de la longitud d'ona

Columna: Vydac; eluent: perclorat sódic 0.004M; pH=5.5

flux: 2ml/min

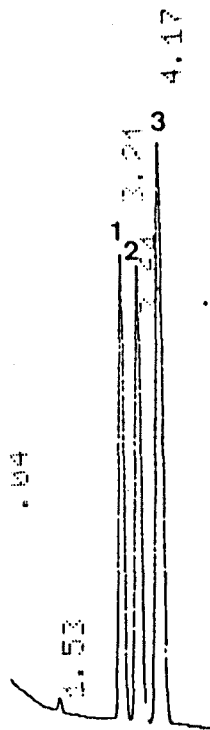


Figura 1.2.28

Columna: Ionosfère; eluent: perclorat sòdic 0.04M; pH=5.5;

flux: 2ml/min; long.ona: 190nm; sensib.: 0.01; at.: 1024

1) clorur 2) bromur 3) nitrat

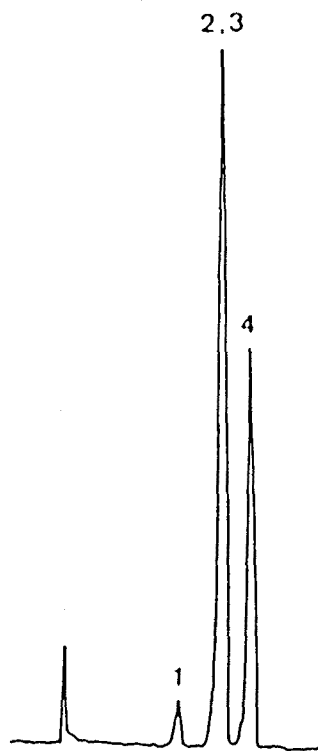


Figura 1.2.29

Columna: Vydac; eluent: perclorat sòdic 0.004M; pH=5.1

flux: 2ml/min; long.ona: 190nm; sensib.: 0.02M; at.: 1024

1)clorur 5ppm, 2) nitrit 5ppm, 3) bromur 5ppm, 4) nitrat

5ppm

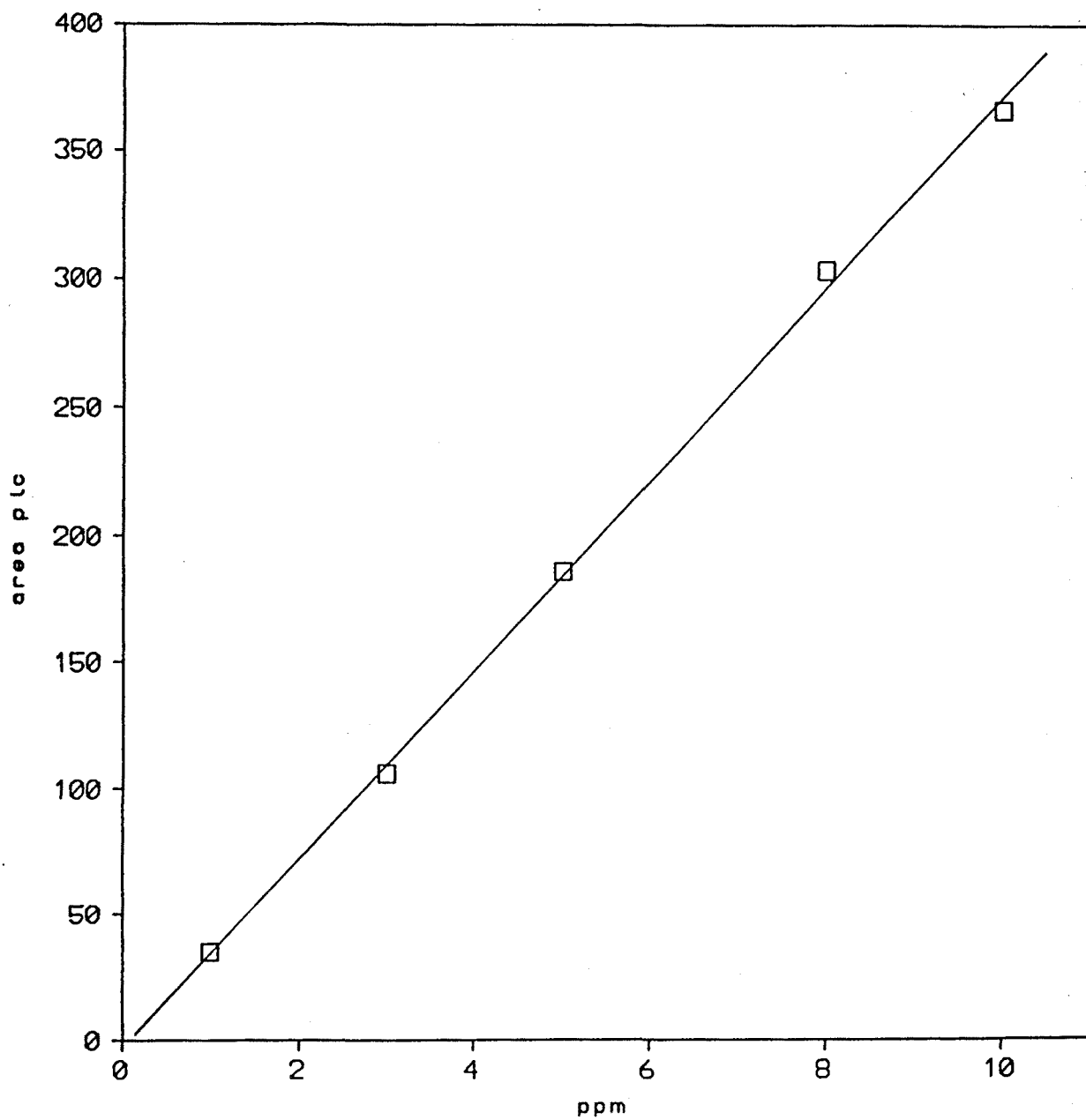


Figura 1.2.30

Recta de calibrat per l'anió clorur

Columna: Ionosfèrre; eluent: perclorat sòdic 0.04M

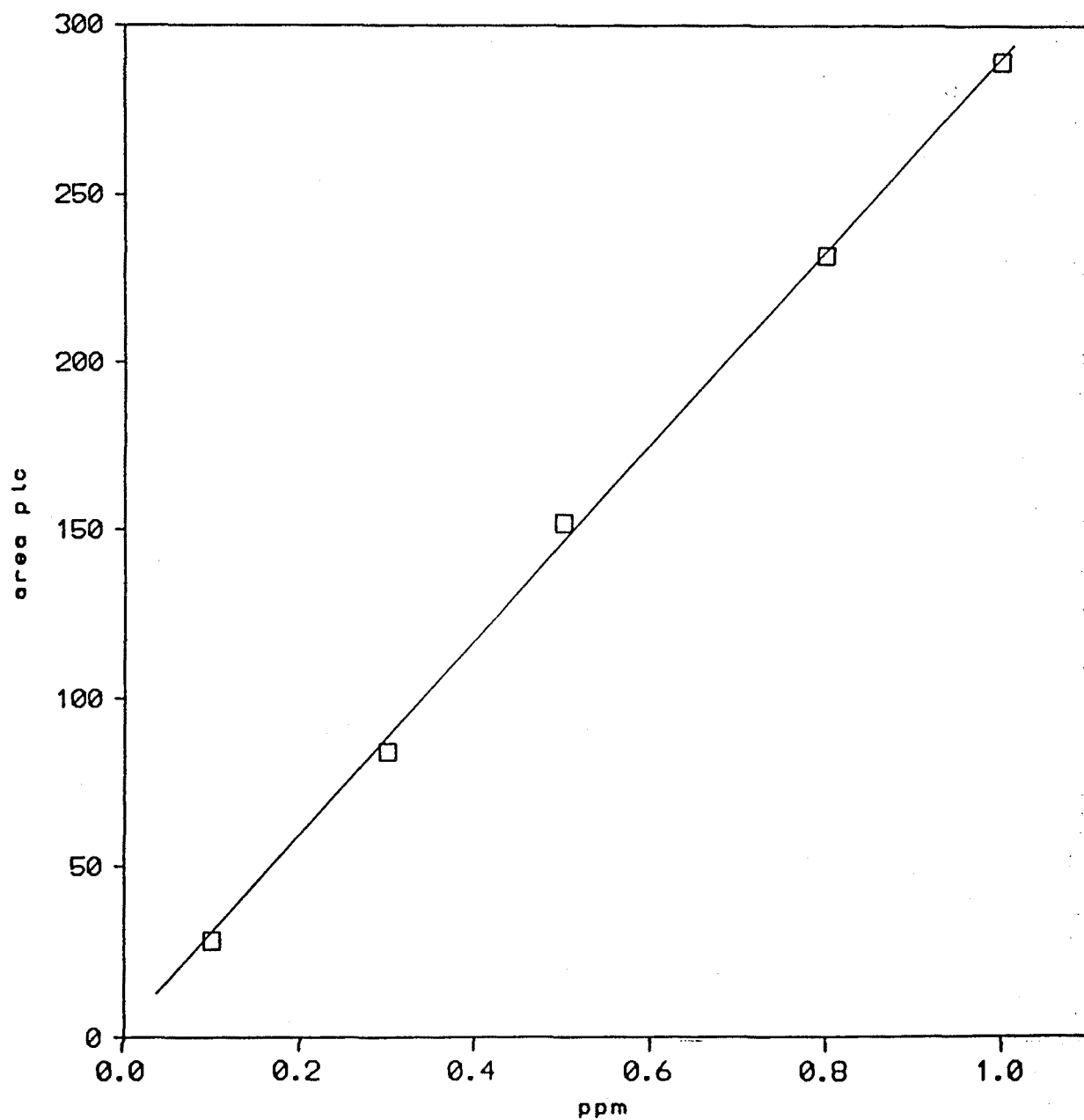


Figura 1.2.31

Recta de calibrat per l'anió bromur

Columna: Ionosfèrre; eluent: perclorat sòdic 0.04M

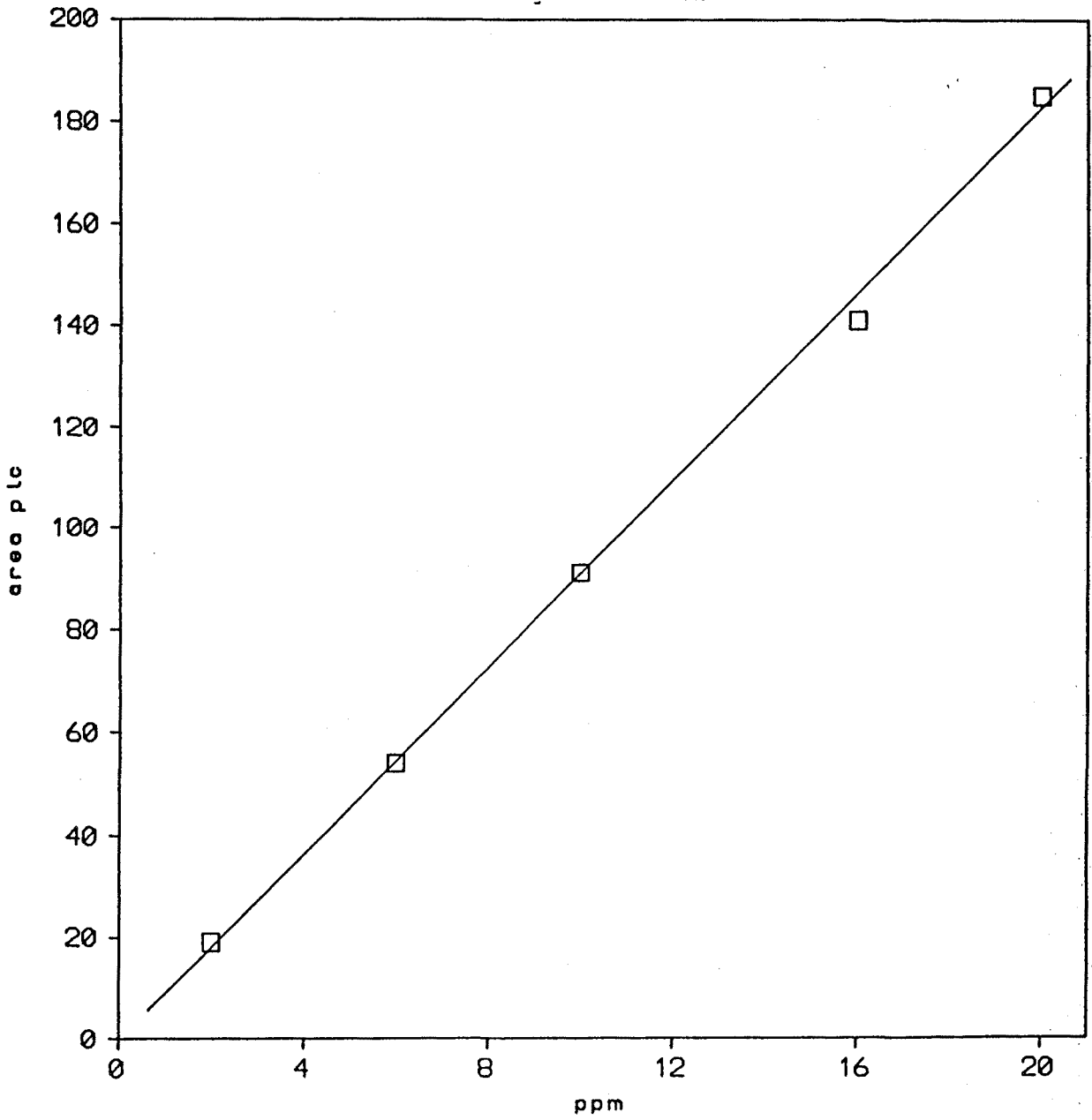


Figura 1.2.32

Recta de calibrat per l'anió nitrat

Columna: Ionosfèra; eluent: perclorat sòdic 0.04M

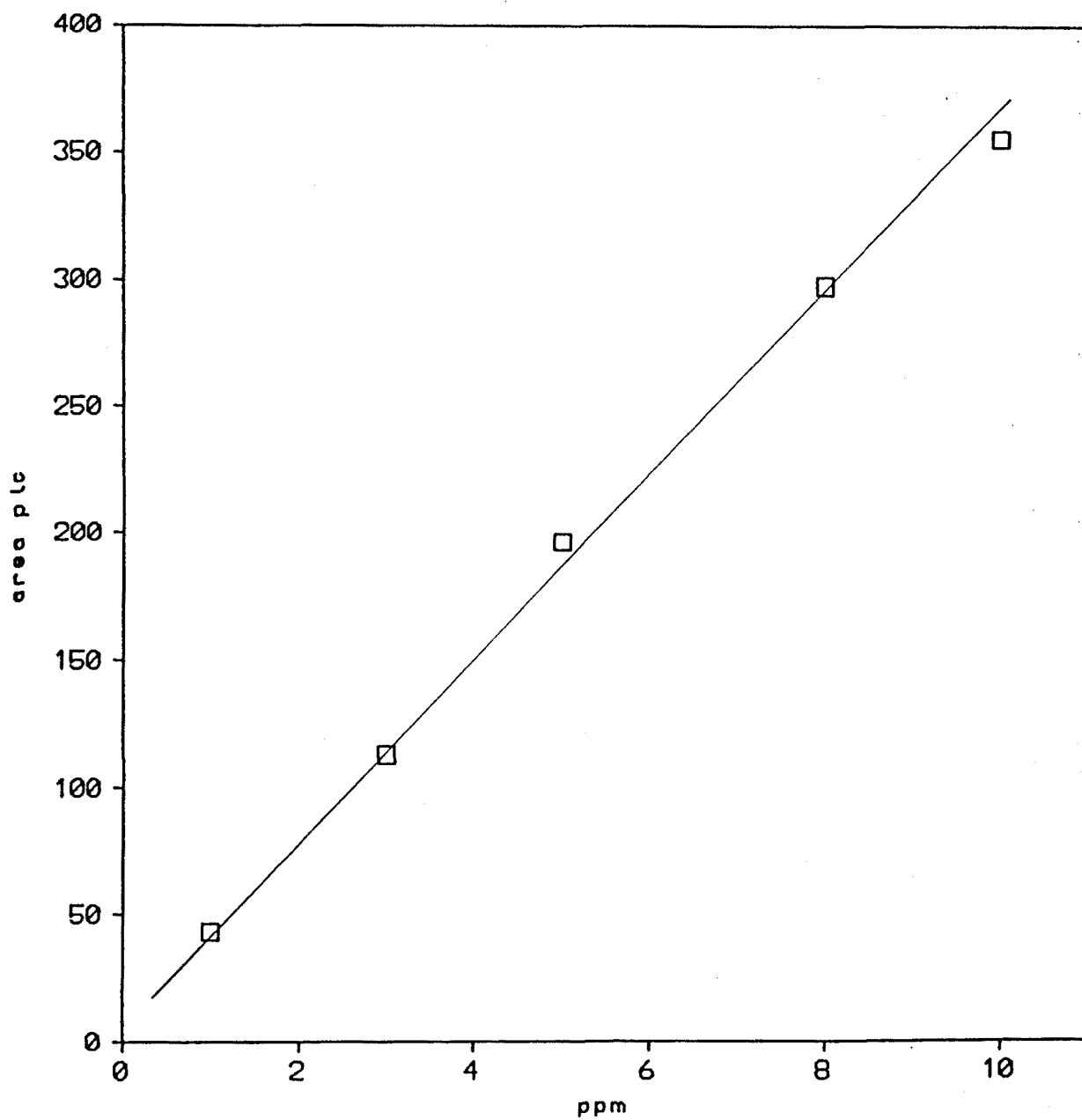


Figura 1.2.33

Recta de calibrat per l'anió clorur

Columna: Vydac; eluent: perclorat sòdic 0.004M

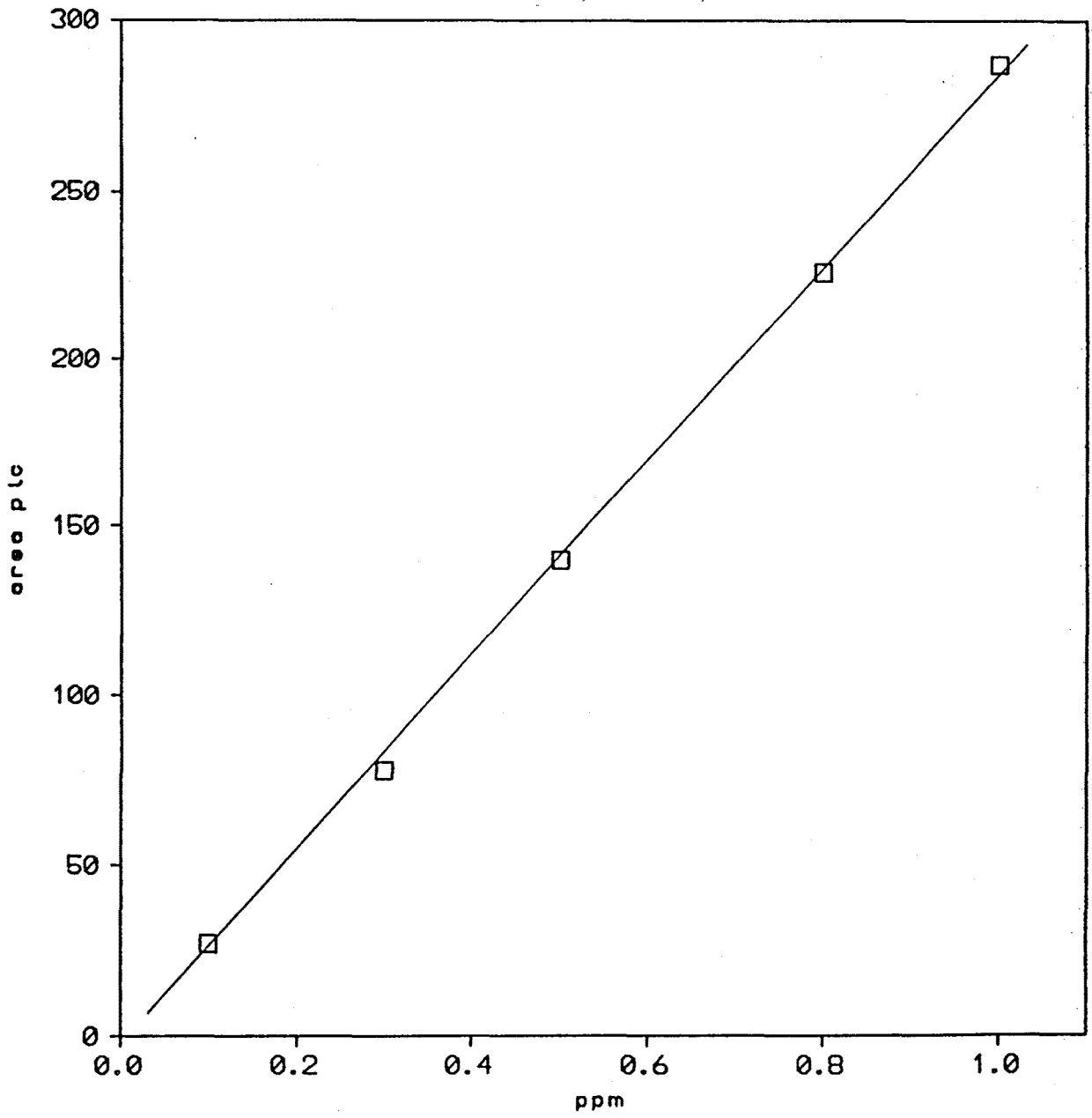


Figura 1.2.34

Recta de calibrat per l'anió bromur

Columna: Vydac; eluent: perclorat sòdic 0.004M

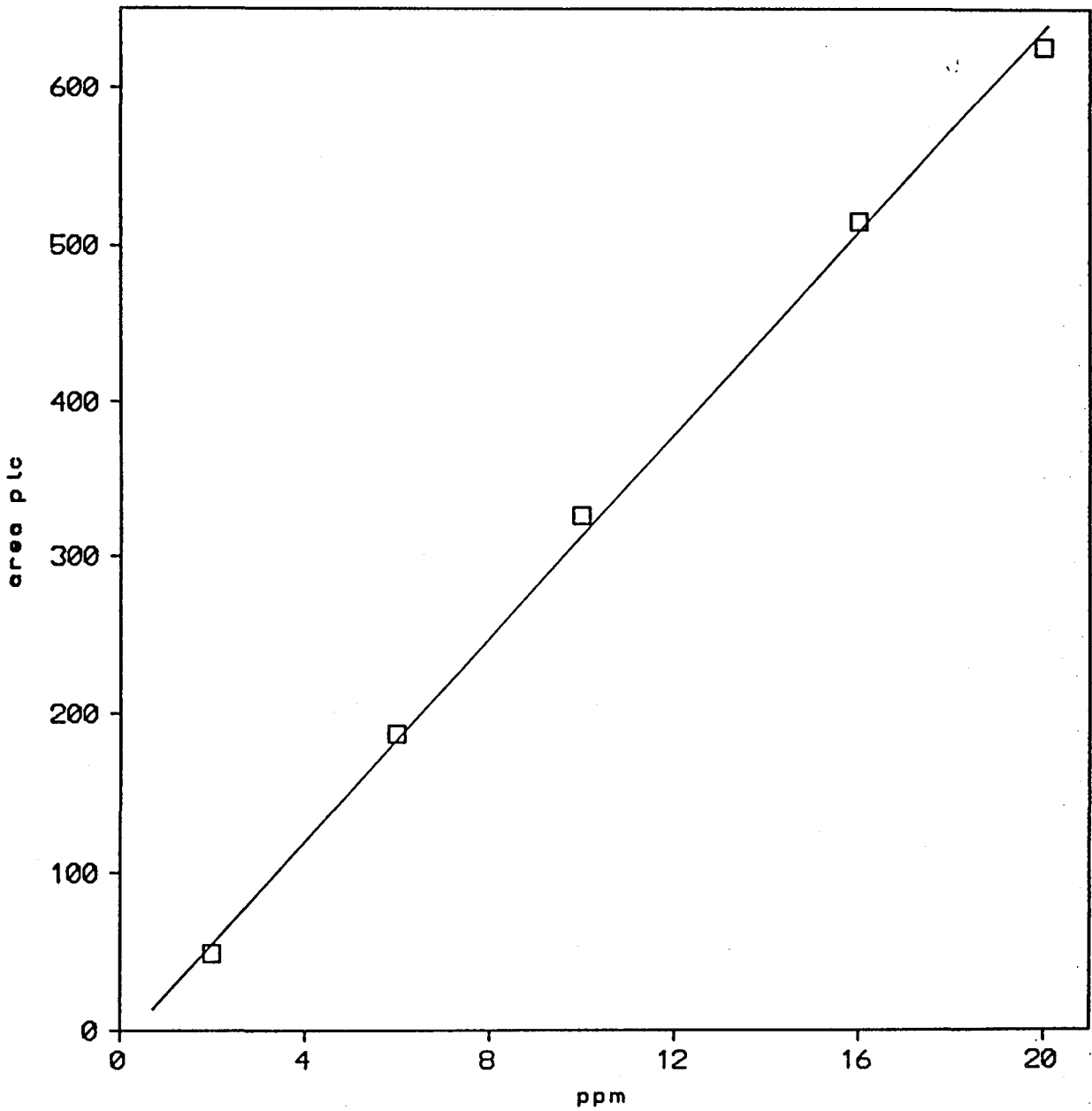


Figura 1.2.35

Recta de calibrat per l'anió nitrat

Columna: Vydac; eluent: perclorat sòdic 0.004M

TAULA I

Temps de retenció dels anions en funció del nombre d'injectades sofertes per la columna Vydac.

Eluent: àcid metà-sulfònic 0.02 M

estat columna	t_{RCl^-}	t_{RBr^-}	$t_{RNO_3^-}$
nova	4.4	7.2	10.0
300 injectades	3.2	4.1	4.7

Eluent: biftalat potàssic 0.003 M.

estat columna	t_{RCl^-}	t_{RBr^-}	$t_{RNO_3^-}$
nova	2.8	3.7	7.0
1000 injectades	2.3	2.5	3.8

TAULA II

Temps de retenció dels anions en funció de la concentració de l'eluent (Columna Ionosphere).

conc. mol/l	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-/Br^-}$	$t_{RNO_3^-}$	$t_{RSO_4^{2-}}$	t_{RS}
biftalat	min	min	min	min	min
potàssic					
0.02	5.2	6.4	9.6	16.2	16.2
0.04	3.4	4.2	5.9	6.9	8.8
0.06	2.9	3.4	4.6	4.2	6.2

TAULA III

Temps de retenció dels anions en funció de la concentració de l'eluent (Columna Vydac).

conc. mol/l	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-/Br^-}$	$t_{RNO_3^-}$	$t_{R5O_4^{2-}}$	t_{RS}
biftalat	min	min	min	min	min
potàssic					
0.0012	3.6	4.3	4.8	14.5	20.5
0.0024	2.9	3.4	3.8	8.4	14.3
0.0030	2.5	2.9	3.2	5.7	10.5

TAULA IV

Temps de retenció dels anions en funció del pH de l'eluent. (Columna Ionosphere)

pH	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-/Br^-}$	$t_{RNO_3^-}$	$t_{R5O_4^{2-}}$	t_{RS}
biftalat	min	min	min	min	min
potàssic					
3.5	5.8	—	9.0	12.9	7.6
4.0	5.3	6.3	8.2	9.6	11.0
4.5	4.8	5.7	7.2	7.0	12.4

*Els anions bromur i nitrit queden emmascarats pel pic de l'efecte del solvent.

TAULA V

Temps de retenció dels anions en funció del pH de l'eluent. (Columna Vydac)

pH	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-/Br^-}$	$t_{RNO_3^-}$	$t_{RSO_4^{2-}}$	t_{RS}
biftalat potàssic	min	min	min	min	min
4.2	3.2	3.7	4.1	10.6	12.4
4.5	2.9	3.4	3.7	8.5	12.3
5.0	2.5	2.9	3.2	5.7	10.5
5.5	2.4	2.7	3.0	4.4	10.3

TAULA VI

Desviació estàndard relativa

Eluent: biftalat potàssic 0.003 M. Columna: Vydac

anió	conc.ppm	n	x	s	%RSD
clorur	5	10	27240	695	2.5
nitrat	10	10	27790	381	1.4
sulfat	20	10	51150	548	1.1

TAULA VII

Paràmetres de regressió

Eluent: biftalat potàssic 0.003 M. Columna: Vydac

anió	punts	rang(ppm)	pendent	ordenada origen	coeficient regressió
clorur	5	1-10	707	128	0.9995
nitrat	5	2-20	397	-66	0.9990
sulfat	5	4-40	582	-3	0.9999

TAULA VIII

Temps de retenció dels anions a la concentració 0.2 M de l'eluent. (Columna Ionosphere)

conc. mol/l	$t_R Cl^-$	$t_R NO_2^-$	$t_R Br^-$	$t_R NO_3^-$
metasulf.	min	min	min	min
0.2	3.7	4.9	5.5	6.8

TAULA IX

Temps de retenció dels anions en funció de la concentració de l'eluent. (Columna Vydac)

conc. mol/l	t_{RCl^-}	t_{RBr^-}	$t_{RNO_3^-}$
àcid	min	min	min
metà-sulfònic			
0.012	3.8	5.1	6.0
0.020	2.9	3.8	4.5
0.032	2.4	3.1	3.4

TAULA X

Temps de retenció dels anions en funció del pH de l'eluent. (Columna Vydac)

pH	t_{RCl^-}	t_{RBr^-}	$t_{RNO_3^-}$
àcid	min	min	min
metà-sulfònic			
4.0	2.9	3.8	4.4
4.7	2.9	3.8	4.5
5.3	2.9	3.9	4.5

TAULA XI

Alçada del pic a l'integrador en funció de la longitud d'ona. (Columna Vydac)

long. ona	h Cl ⁻	h Br ⁻	h NO ₃ ⁻	h SO ₄ ²⁻
nm	u.i.	u.i.	u.i.	u.i.
186	554	181	1010	18
187	483	185	1085	16
188	410	176	1160	13
189	331	178	1217	12
190	280	175	1251	11
191	215	180	1280	9
192	168	179	1322	7
194	83	172	1400	4
196	40	165	1457	-
198	18	152	1456	-
200	8	134	1452	-
202	3	112	1441	-
204	-	89	1441	-

Les alçades són en unitats de l'integrador.

Concentracions: 5 ppm clorur, 0.5 ppm bromur, 5 ppm nitrat i 50 ppm sulfat.

TAULA XII

Desviació estàndard relativa.

Eluent: àcid metà-sulfònic 0'02 M. Columna: Vydac

anió	conc.ppm	n	x	s	ZRSD
clorur	5	10	24158	366	1.5
bromur	0.5	10	14083	223	1.6
nitrat	5	10	222845	615	0.3

TAULA XIII

Paràmetres de regressió

Eluent: àcid metà-sulfònic 0.02 M. Columna: Vydac

anió	punts	rang(ppm)	pendent	ordenada origen	coeficient regressió
clorur	5	1-10	4174	1086	0.9999
bromur	5	0.1-1	26546	230	0.9999
nitrat	5	2-20	21013	546	0.9999

TAULA XIV

Temps de retenció dels anions en funció de la concentració de l'eluent. (Columna Ionsphere)

conc. mol/l	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-}$	$t_{RNO_3^-}$
perclorat	min	min	min
sòdic			
0.02	5.1	5.9	6.9
0.04	3.2	3.6	4.2
0.06	2.6	2.9	3.3

TAULA XV

Temps de retenció dels anions en funció de la concentració de l'eluent. (Columna Vydac)

conc. mol/l	t_{RCl^-}	$t_{RNO_2^-/Br^-}$	$t_{RNO_3^-}$
perclorat	min	min	min
sòdic			
0.0012	6.9	8.0	8.6
0.0020	5.1	5.8	6.3
0.0040	3.1	3.5	3.7
0.0064	2.5	2.9	2.9

TAULA XVI

Alçada del pic a l'integrador en funció de la longitud d'ona
(Columna Ionosphere).

long.ona	h Cl ⁻	h Br ⁻	h NO ₃ ⁻
nm	u.i.	u.i.	u.i.
186	580	220	115
187	490	200	120
188	410	200	127
189	330	200	132
190	280	210	135
191	220	210	142
192	160	220	148
194	80	215	155
196	40	205	153
200	3	170	155
204	-	130	155

Les alçades són en unitats de l'integrador.

Concentracions: 5 ppm clorur, 0.5 ppm bromur i 5 ppm nitrat.

TAULA XVII

Alçada del pic a l'integrador en funció de la longitud d'ona. (Columna Vydac)

long. ona	h Cl ⁻	h Br ⁻	h NO ₃ ⁻
nm	u.i.	u.i.	u.i.
186	258	91	604
187	224	92	646
188	186	94	677
189	152	92	707
190	128	92	724
191	98	93	755
192	73	92	782
194	37	89	828
196	18	88	858
198	7	80	877
200	3		887
202	-	58	877
204	-	45	854

Les alçades són en unitats de l'integrador.

Concentracions: 5 ppm clorur, 0.5 ppm bromur i 5 ppm nitrat.

TAULA XVIII

Desviació estàndard relativa

Eluent: perclorat sòdic 0.04 M. Columna: Ionosphere.

anió	conc.ppm	n	x	s	ZRSD
clorur	5	10	2830	90	3.1
bromur	0.5	10	2120	60	3.0
nitrat	5	10	13640	70	0.5

TAULA XIX

Desviació estàndard relativa

Eluent: perclorat sòdic 0.002 M. Columna: Vydac.

anió	conc.ppm	n	x	s	ZRSD
clorur	5	10	1430	41	2.9
bromur	0.5	10	1460	52	3.6
nitrat	5	10	11660	46	0.4

TAULA XX

Paràmetres de regressió

Eluent: perclorat sòdic 0.04 M. Columna: Ionosphere.

anió	punts	rang(ppm)	pendent	ordenada origen	coeficient regressió
clorur	5	1-10	37419	-2836	0.9990
bromur	5	0.1-1	290700	36	0.9994
nitrat	5	2-20	174895	18460	0.9997

TAULA XXI

Paràmetres de regressió

Eluent: perclorat sòdic 0.002 M. Colulmna: Vydac.

anió	punts	rang(ppm)	pendent	ordenada origen	coeficient regressió
clorur	5	1-10	350	127	0.9990
bromur	5	0.1-1	2903	-51	0.9997
nitrat	5	2-20	3219	-700	0.9992

Taula XXII

Concentracions de clorur i nitrat per fotometria directa i indirecta

Fotometria directa: àcid metà-sulfònic 0.02 M

Fotometria indirecta: biftalat potàssic 0.003 M.

mostra	clorur (ppm)		nitrat (ppm)	
	directa	indirecta	directa	indirecta
1	2.30(0.03)	2.22(0.06)	8.19(0.02)	8.29(0.12)
2	4.27(0.06)	4.19(0.10)	7.44(0.02)	7.09(0.10)
3	3.85(0.06)	3.60(0.09)	7.27(0.02)	6.75(0.09)
4	8.14(0.12)	7.87(0.20)	13.24(0.04)	13.04(0.18)
5	2.84(0.04)	2.69(0.07)	15.29(0.05)	15.23(0.20)

Els valors entre parèntesi corresponen a la desviació estàndard

2.- ESPECTROSCOPIA D'EMISSIO PER PLASMA INDUIT

2.1.- INTRODUCCIO

La tècnica d'espectroscòpia d'emissió amb font d'excitació de plasma induït per alta freqüència (ICP-ES) ha esdevingut una de les tècniques més importants a l'anàlisi d'elements traça.

Quan es genera un plasma, s'allibera una quantitat d'eneriga molt gran a temperatures molt altes, de l'ordre de 7000 a 10000K. En introduir la mostra dins del plasma, aquest li subministra una quantitat d'energia suficient com per portar un gran nombre dels seus àtoms a l'estat excitat, emetent radiacions que es poden separar per un sistema monocromador.

La torxa que produeix el plasma està formada per tres tubs de quars concèntrics (figura 2.1.1) a través dels quals passa un corrent d'argon. Tot això es troba a l'interior d'una bobina connectada a un generador d'alta freqüència.

El corrent d'alta freqüència passa a través de la bobina, generant un camp magnètic amb les línies de força orientades axialment. El camp magnètic indueix els ions i electrons a moure's en òrbites circulars dins del tub.

Els tres fluxos d'argon a la torxa corresponen a:

- flux de gas portador de la mostra: tub interior
- flux de gas refredant: tub exterior
- flux de gas que genera el plasma: tub del mig

Els avantatges que ofereix aquesta tècnica són:

- permet realitzar anàlisi qualitativa i quantitativa
- metodologia ràpida i senzilla
- anàlisi simultània de diferents elements
- rectes de calibrat fins a cinc ordres de magnitud
- no necessita làmpades ni encenedors
- límits de detecció bastant bons per a molts elements

Els desavantatges que presenta són:

- interferències
- límits de detecció pobre per a alguns elements
- cost elevat

Molts treballs publicats recentment sobre la determinació de metalls a l'atmosfera utilitzen l'espectroscòpia d'emissió per plasma. Només farem referència a algú article ja que no és el nostre objectiu l'estudi d'aquesta tècnica, sino tan sols utilitzar-la com a medi per a determinar els metalls.

L'espectroscòpia d'emissió per plasma va ser comparada amb d'altres tècniques d'espectroscòpia atòmica per Sneddon³⁷, que ha presentat una revisió de mètodes analítics per a analitzar metalls a l'atmosfera.

Rains, Watters i Epstein⁴⁰ ha aplicat l'espectroscòpia d'absorció atòmica i d'emissió per plasma a l'anàlisi d'aerosols urbans, obtenint bona linealitat i límit de

detecció, i cap interferència per la majoria dels elements.

Michaelis⁴¹ ha estudiat les tècniques de fluorescència de rajos X, activació neutrònica i espectroscòpia d'emissió per plasma per a l'anàlisi de mostres ambientals, trobant que totes elles són bones i complementàries per a l'anàlisi de molts elements.

Finalment, Schliekmann i Umland⁴² i Marquardt, Lüderitz, Leppin i Grosser⁴³, apliquen aquesta tècnica a l'anàlisi d'elements a les partícules de l'atmosfera.

2.2.- DETERMINACIÓ DE METALLS

INTRODUCCIÓ

La finalitat d'aquest estudi va ser trobar les condicions òptimes per a analitzar els elements Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca i Al presents a l'aerosol atmosfèric per espectroscòpia d'emissió de plasma.

Aquesta tècnica, com ja hem dit abans, presenta l'avantatge sobre l'espectroscòpia d'absorció atòmica de poder determinar els elements conjuntament, i d'obtenir rangs de linealitat molt grans, a més de tenir límits de determinació bastant bons per als elements proposats.

Les anàlisis dels elements abans esmentats es van realitzar al Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona.

No es va fer cap optimització del mètode analític car l'anàlisi d'aquests elements era prou coneguda. Només es va comprovar la no existència d'interferències entre els elements a les concentracions de treball, i la linealitat a les mateixes concentracions.

Els límits de detecció són els que hi ha a la taula I.

Els límits de determinació són entre 5 i 10 terços dels límits de detecció.

METODOLOGIA

Equip i paràmetres instrumentals

Generador: Plasma-Therm HPF 1500D

Freqüència 27.12 MHz

Potència màxima 1.6Kw

Torxa: desmuntable, 2mm de diàmetre intern

injector d'alúmina

Paràmetres de treball: potència 1.00Kw

flux de gas extern: 20l/min

flux de gas portador: 0.53l/min

flux de gas de recobriment:

0.2l/min

Nebulitzador concèntric Meinhard associat amb el gas de recobriment

Bomba peristàltica Gilson Minipuls II, amb velocitat d'aspiració de la mostra de 1.5 ml/min.

Mono Cromador: longitud focal 1m

amplada de l'esclatxa d'entrada i sortida:

40µm

Reactius

Tots els patrons i àcids han estat preparats dissolent el reactiu de grau analític en aigua ultrapura obtinguda diàriament a través d'un equip de filtració esterilitzant

Millipore Milli-Q.

Els patrons dels elements han estat preparats diluint diàriament les dissolucions mares de 1000 ppm (Merck-Titrisol) següents:

$ZnCl_2$ en HCl 0.06%

$Pb(NO_3)_2$ en H_2O

$NiCl_2$ en H_2O

$MnCl_2$ en H_2O

$FeCl_3$ en HCl 15%

VO_5O_4 en H_2SO_4 8.6%

$CaCl_2$ en HCl 6.5%

$AlCl_3$ en H_2O

Els àcids utilitzats han estat:

HNO_3 Merck per a anàlisi 65%

HCl Merck per a anàlisi 32%

La neteja del material es va realitzar deixant-lo durant una setmana amb HCl 10%, esbandint-lo amb aigua i netejant-lo finalment amb aigua bidestil.lada Milli-Q.

RESULTATS I DISCUSSIONS

Estudi de les interferències

Primerament es va fer un estudi de les interferències que podien existir entre els elements que calia determinar i altres elements presents a la mostra.

Per a això es va representar els espectres d'emissió d'una mostra real de partícules comparant-la amb un patró i el blanc corresponent (figures 2.2.1 a 2.2.8).

Es pot apreciar que no hi ha cap interferència entre els elements que determinem ni amb altres.

A les longituds d'ona on hi ha el màxim de cada element, es veu el pic net. Només el níquel presenta una línia base no gaire estable a la zona propera al màxim, però el soroll de fons és el mateix que pel blanc i pel patró.

Estudi de la linealitat

L'estudi de la linealitat es va fer utilitzant concentracions semblants a les trobades a l'atmosfera, per tal de poder determinar conjuntament tots els elements. Així les rectes de calibrat es van fer utilitzant un blanc, que contenia només la concentració d'àcids que hi havia a les mostres, i tres patrons de concentracions diferents per a cada un dels elements amb la mateixa quantitat d'àcid que el blanc i les mostres.

Les concentracions d'elements utilitzats als patrons són en ppm:

	P-1	P-2	P-3	P-4
Zn	0	0.50	5.0	10
Pb	0	0.50	5.0	10
Ni	0	0.05	0.5	1
Mn	0	0.05	0.5	1
Fe	0	0.50	5.0	10
V	0	0.05	0.5	1
Ca	0	2.50	25.0	50
Al	0	0.50	5.0	10

A la taula II hi ha els paràmetres de regressió per als elements estudiats.

Els coeficients de regressió sempre eran majors de 0.9998.

A les figures 2.2.9, 2.2.10 i 2.2.11 hi ha representades les rectes de calibrat.

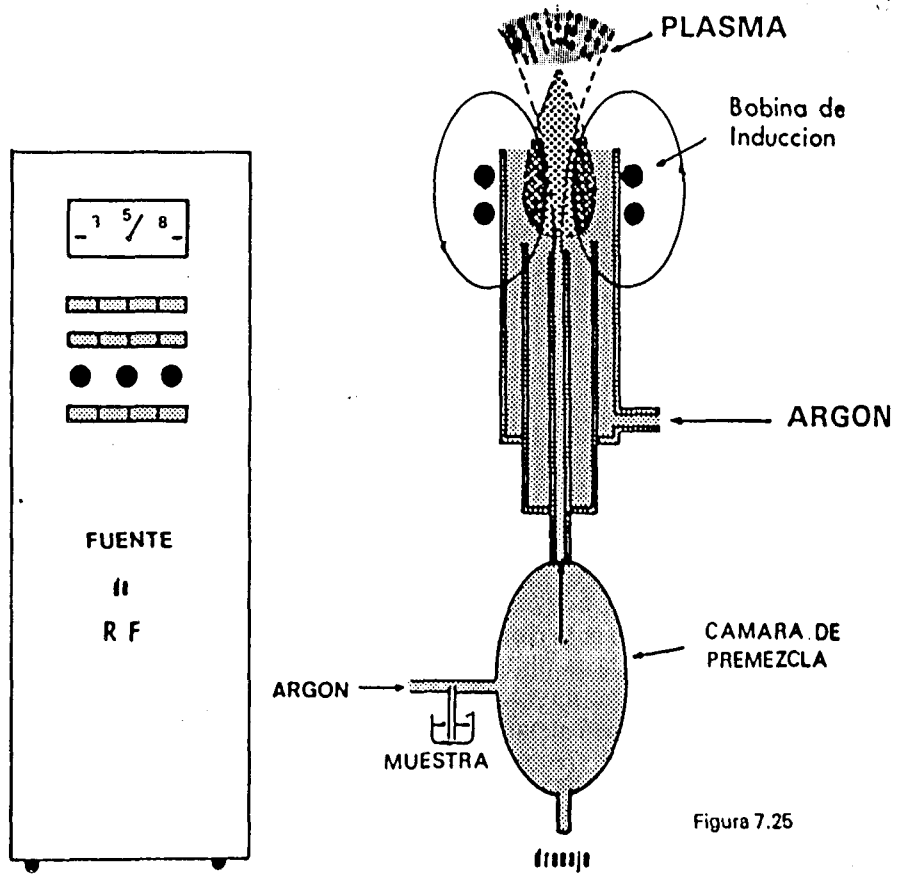


Figura 7.25

Figura 2.1.1

Esquema d'un espectrògraf d'emissió per plasma induït

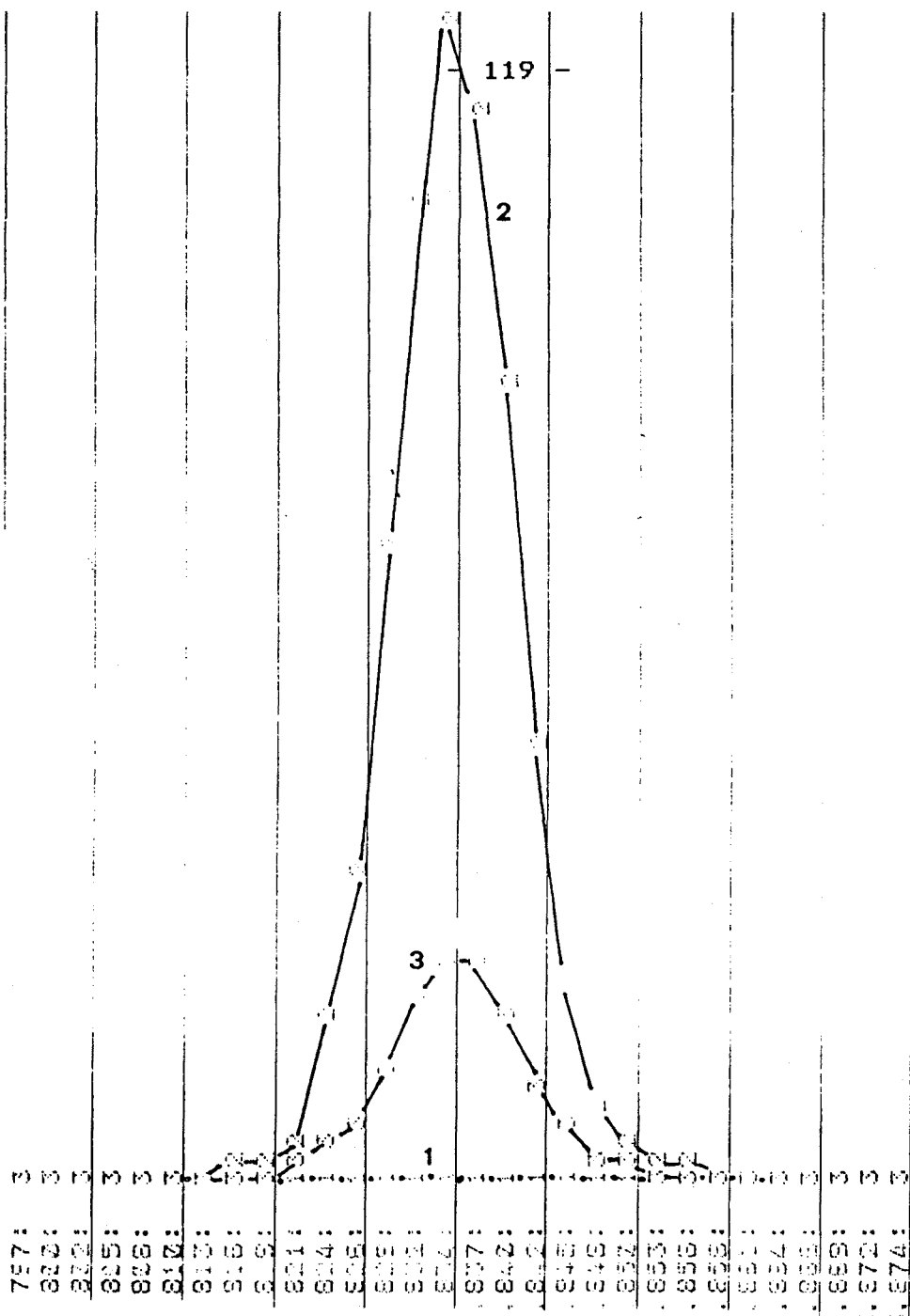


Figura 2.2.1

Espectre d'emissió del Zn

1) blanc (patró), 2) Zn 10ppm (patró), 3) Zn 1.96ppm (mostrá)

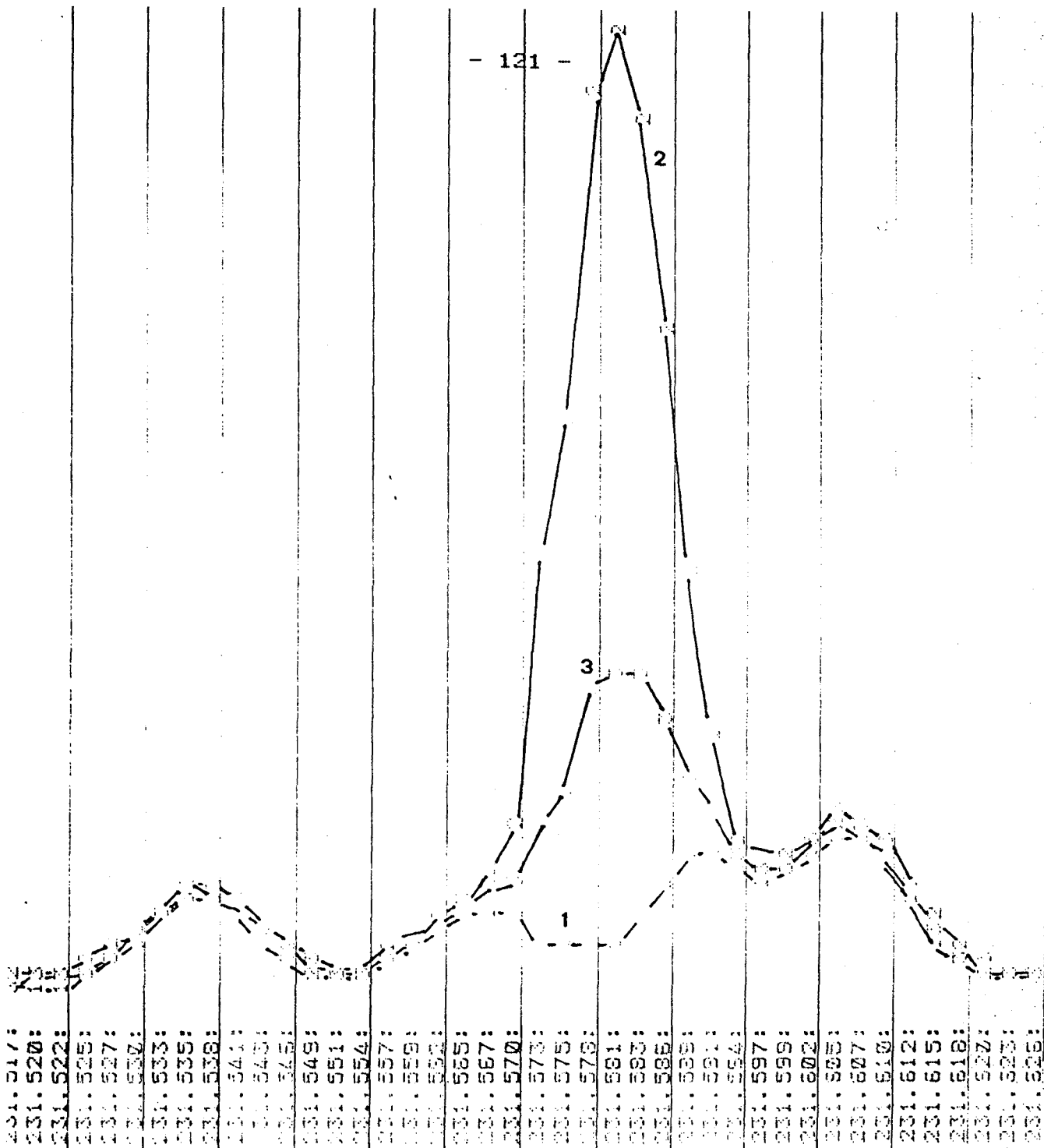


Figura 2.2.3

Espectre d'emissió del Ni

1) blanc (patró), 2) Ni 1.0ppm (patró), 3) Ni 0.27ppm (mostra)

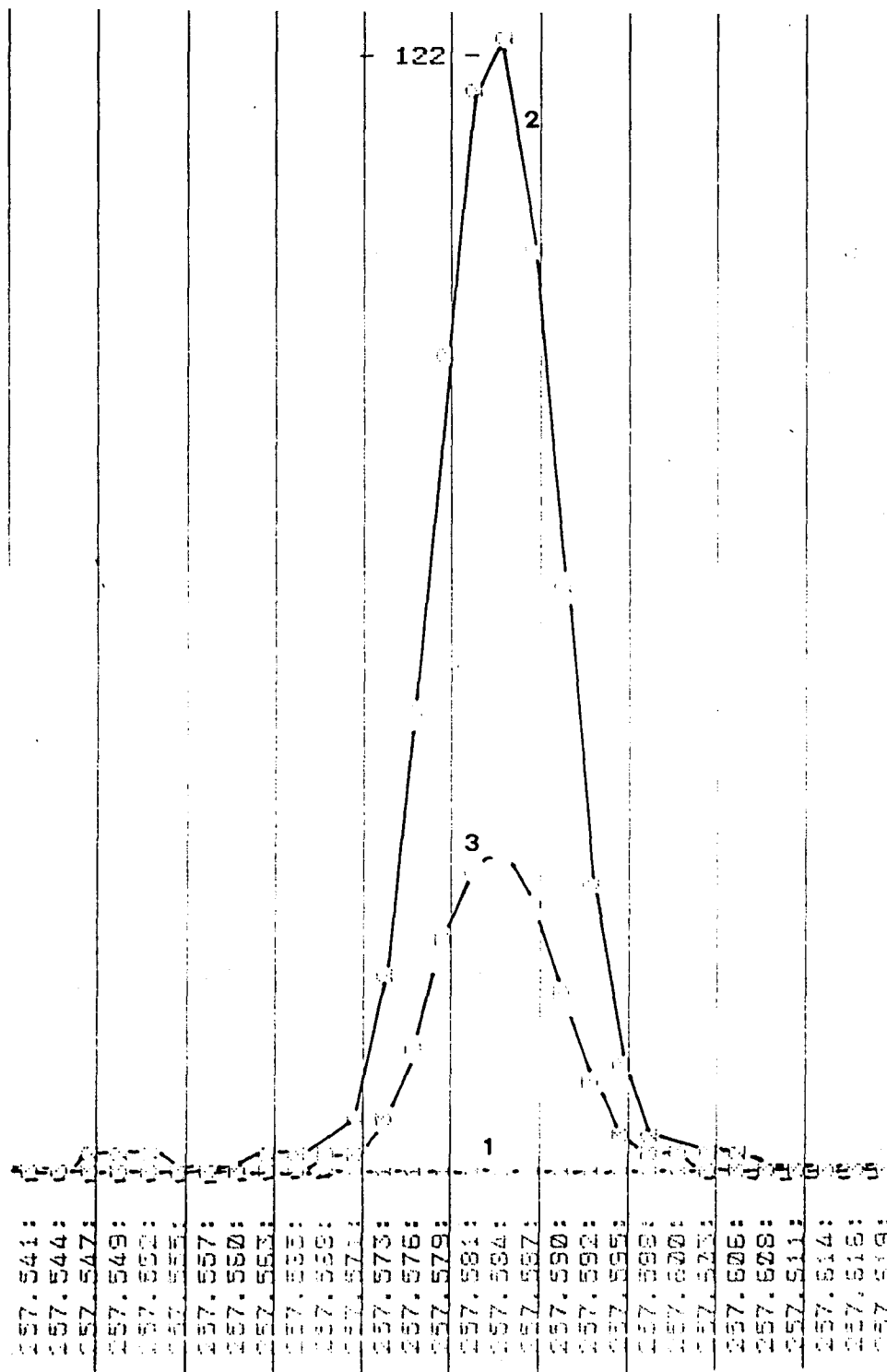


Figura 2.2.4

Espectre d'emissió del Mn

1) blanc (patró), 2) Mn 1.0ppm (patró), 3) Mn 0.28ppm (mostra)

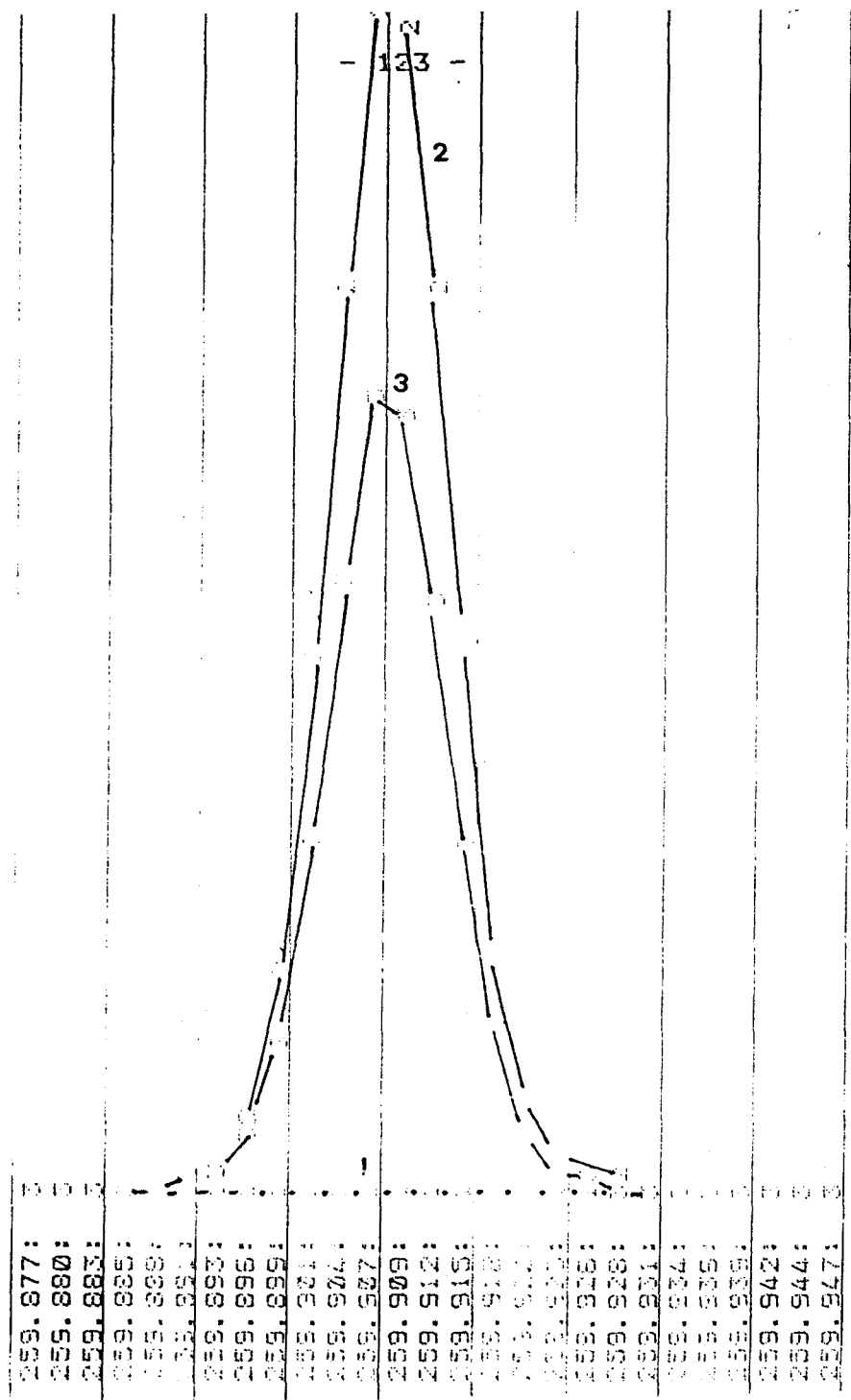


Figura 2.2.5

Espectre d'emissió del Fe

1) blanc (patró), 2) Fe 10ppm (patró), 3) Fe 7.0ppm (mostra)

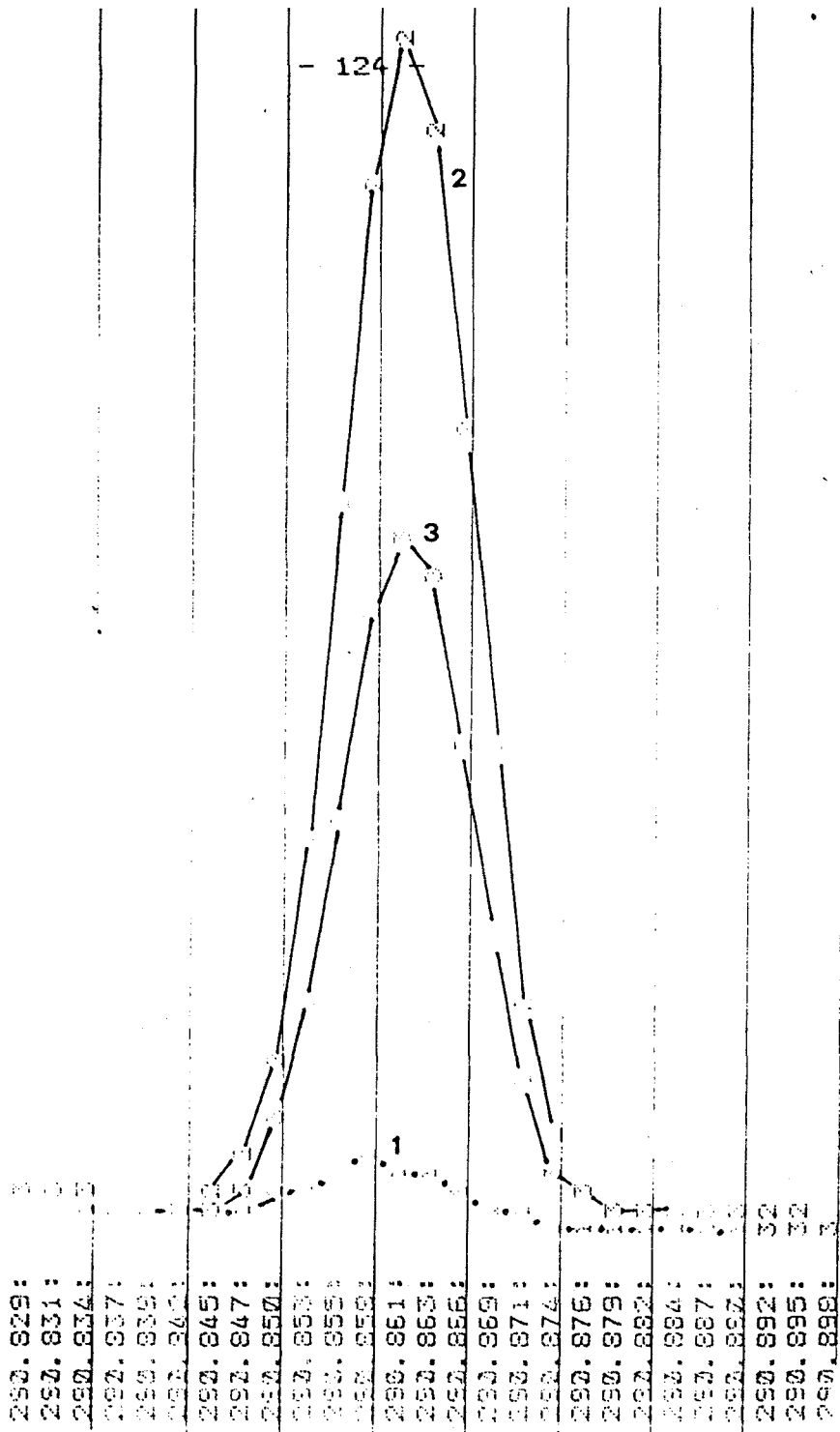


Figura 2.2.6

Espectre d'emissió del V

1) blanc (patró), 2) V 1ppm (patró), 3) V 0.59ppm (mostra)

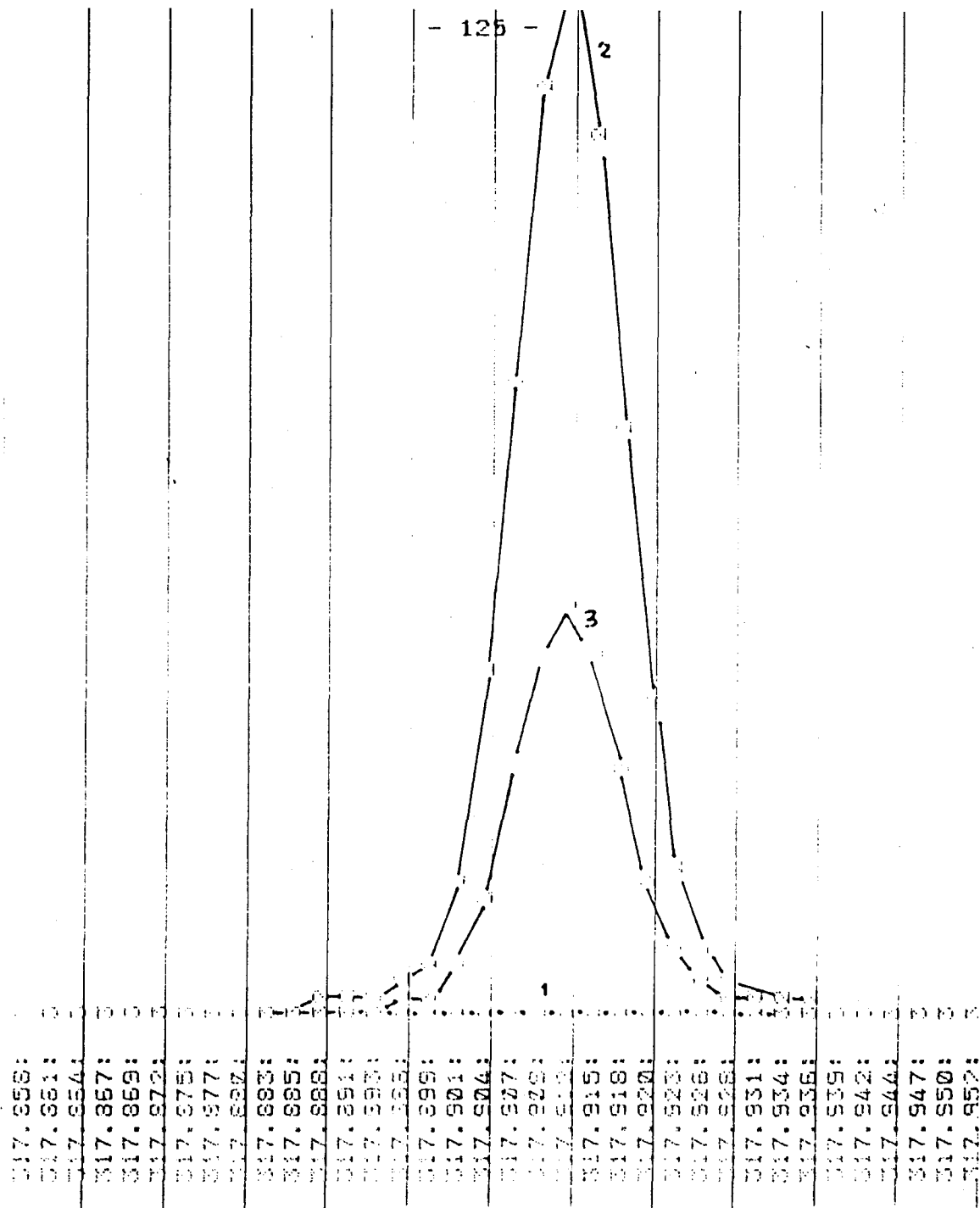


Figura 2.2.7

Espectre d'emissió del Ca

1) blanc (patró), 2) Ca 50ppm (patró), 3) Ca 20.5ppm (mostra)

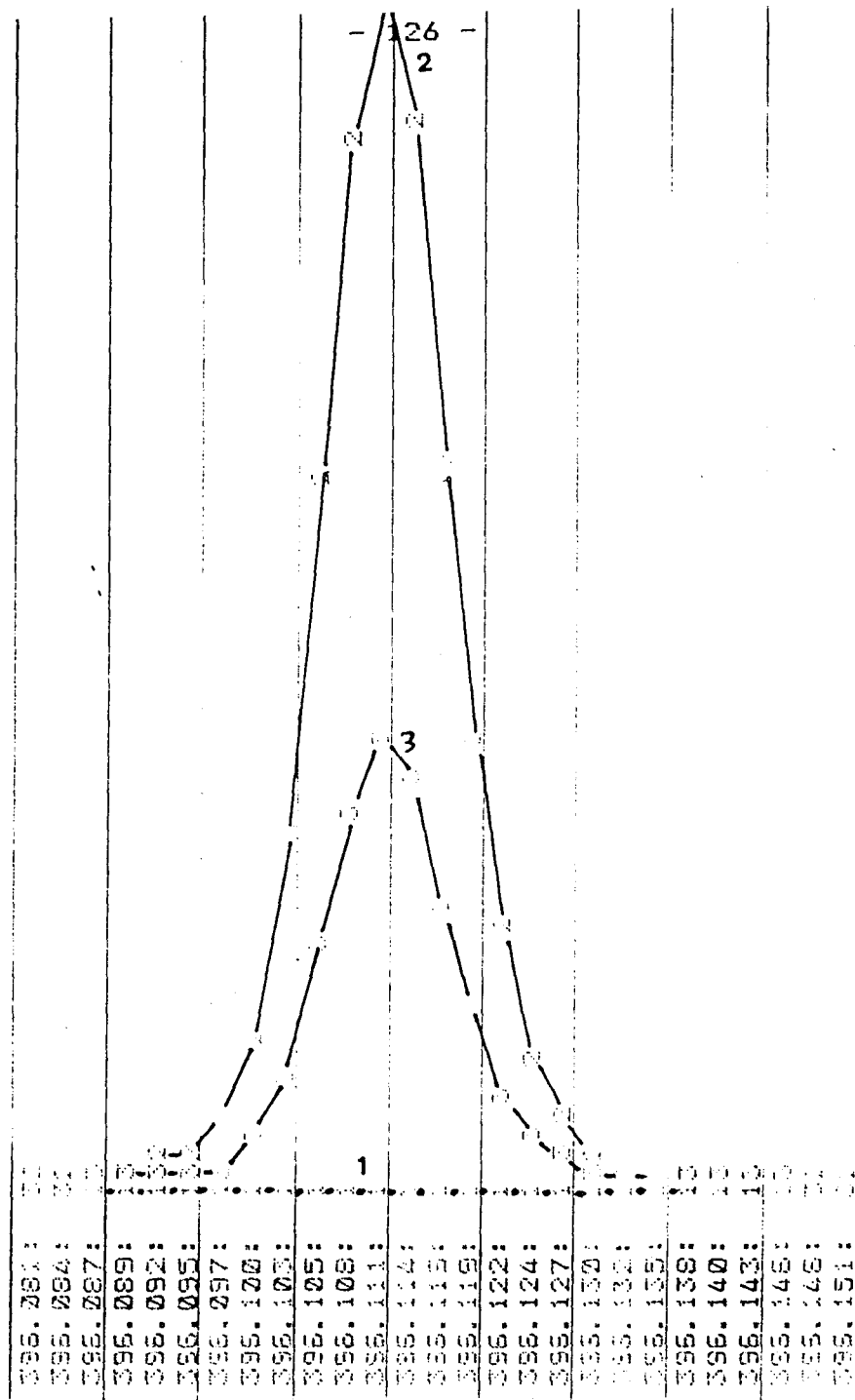


Figura 2.2.8

Espectre d'emissió de l'Al

1) blanc (patró), 2) Al 10ppm (patró), 3) Al 3.6ppm (mostra)

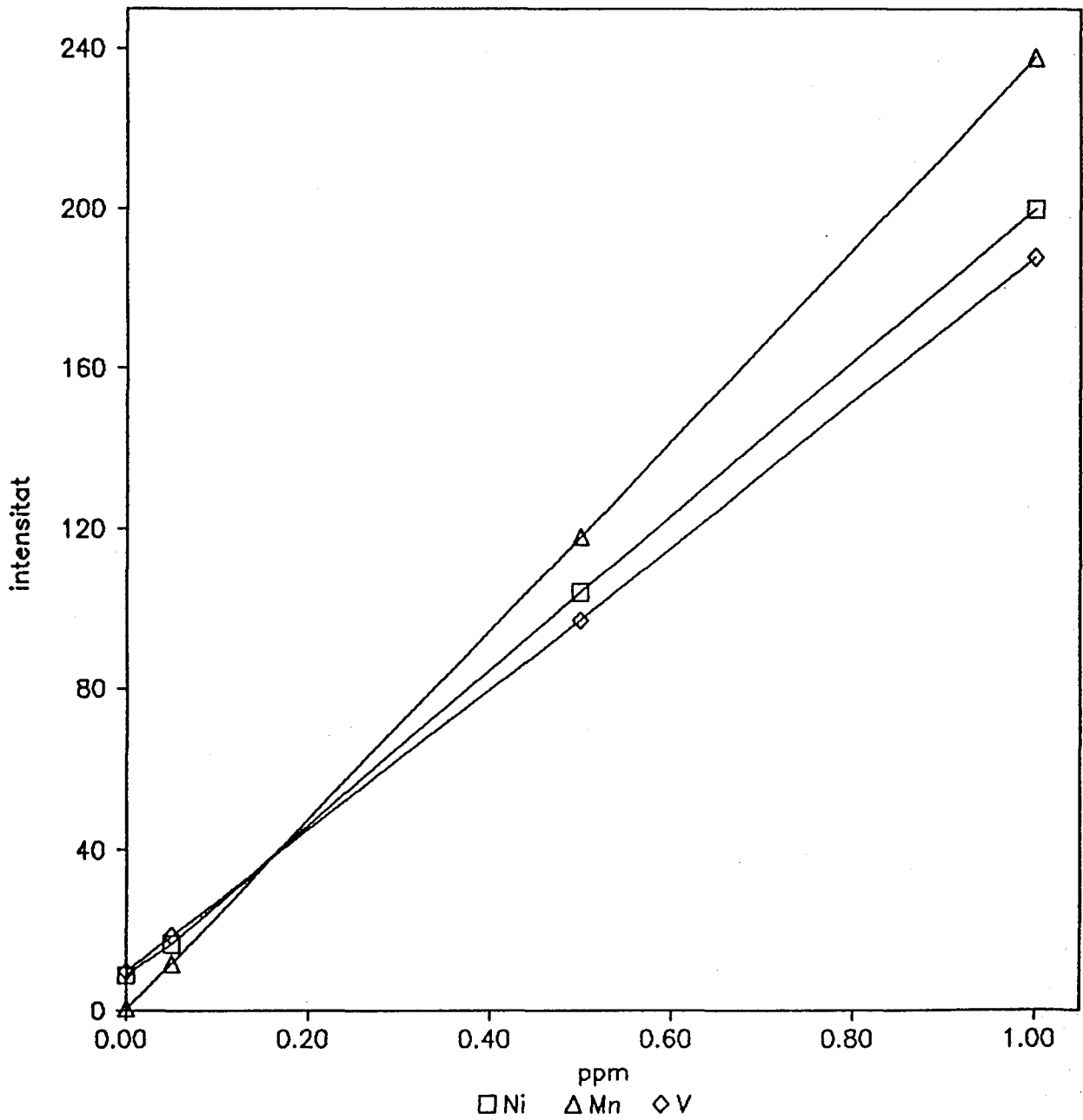


Figura 2.2.9

Rectes de calibrat per al Ni, Mn i V

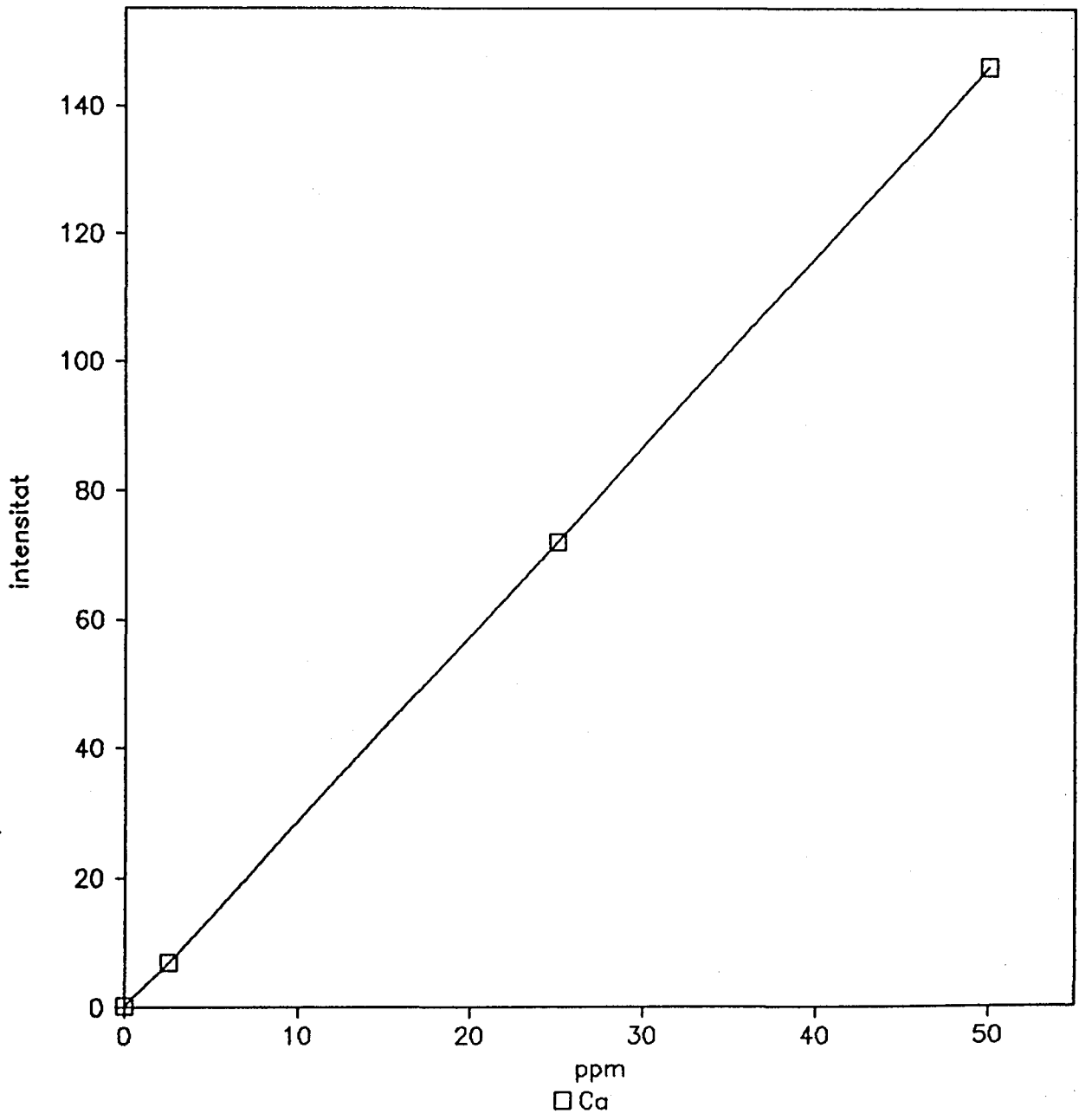


Figura 2.2.10

Recta de calibrat pel Ca

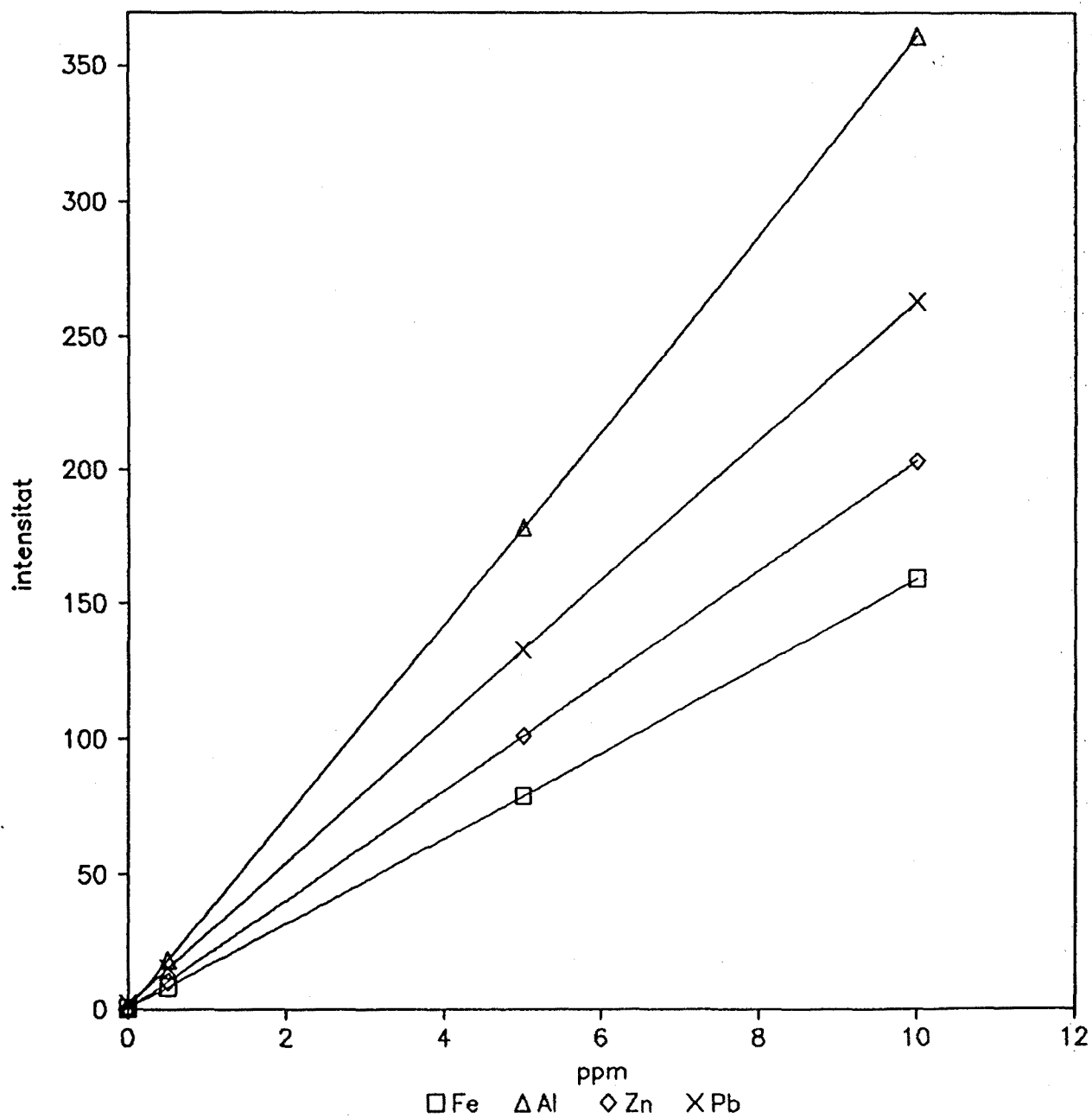


Figura 2.2.11

Rectes de calibrat per al Fe, Al, Zn i Pb

TAULA I

Límits de detecció en ppb a les longituds d'ona que corresponen als màxims d'emissió.

	longitud d'ona	límit de detecció
	nm	ppb
Zn	213.86	1.2
Pb	220.35	28
Ni	231.60	10
Mn	257.61	0.9
Fe	259.94	4.1
V	290.86	5.9
Ca	317.93	6.7
Al	396.15	19

TAULA II

Paràmetres de regressió

element	punts	rang(ppm)	pendent	ordenada origen	coeficient regressió
Zn	4	0-10	20281	186	0.99999
Pb	4	0-10	26092	2213	0.99999
Ni	4	0-1	191273	8443	0.99999
Mn	4	0-1	237418	357	0.99999
Fe	4	0-10	15849	243	0.99999
V	4	0-1	179259	8240	0.99991
Ca	4	0-50	2911	-150	0.99996
Al	4	0-10	36114	-619	0.99999

CAPITOL III

METODES DE CAPTACIO I EXTRACCIO.
ANALISI DE LES MOSTRES DE
SANT ADRIA DE BESOS

1.- INTRODUCCIO

Els mètodes de captació de partícules procedents de l'atmosfera més emprats són els que es basen en la filtració. Això és degut, entre d'altres raons a la seva simplicitat, al baix cost i a la possibilitat de guardar les mostres durant períodes de temps llargs.

Segons el volum d'aire captat a la filtració, per tal d'obtenir una quantitat més o menys gran de partícules, els captadors poden ser d'alt volum o de baix volum. Els captadors de baix volum poden captar pocs metres cúbics per dia, metre que els d'alt volum poden arribar fins a 1000.

Algunes de les aplicacions més importants de l'ús dels filtres són: la determinació de partícules totals en suspensió (gravimetria), i l'anàlisi dels components de les partícules, ja sigui directament sobre el filtre o per extracció d'aquestes mitjançant un tractament adequat.

Mecanismes de captació en la filtració

Aquests mecanismes depenen del cabal utilitzat, de la naturalesa dels filtres i de la naturalesa de l'aerosol, i poden ser:

- Intercepció directa

Les partícules arriben directament al filtre que ocupa tota la superfície de captació sotmesa a la succió de la bomba.

- Captació inercial (impactació)

Hi ha un canvi en la direcció del flux del gas. A causa de la inèrcia, les partícules tenen tendència a romandre en la direcció inicial i xoquen contra la superfície del filtre.

- Difusió

Aquest fenomen es produeix en el cas de partícules petites amb cabals petits i a causa d'un gradient de concentració. Les partícules es difonen des del corrent de gas fins al filtre, on la concentració és zero.

- Atracció elèctrica

Les forces elèctriques poden contribuir a la col·lecció de partícules quan el filtre o l'aerosol tenen una càrrega estàtica.

Tipus de filtres

- Filtres de cel.lulosa

Són fets de polpa de cel.lulosa.

Els avantatges que presenten aquests filtres són, entre d'altres:

- baix contingut de cendres
- universals
- difícils de trencar
- barats

Els desavantatges són:

- no uniformes
- eficàcia de captació variable
- molt higroscòpics

Els filtres Whatman n.41 són els més utilitzats.

- Filtres de fibra de vidre

Avantatges:

- eficàcia de captació gran
- no higroscòpics
- poden aguantar altes temperatures

Desavantatges:

- variabilitat de la composició i de les propietats
- pèrdua de fibra durant el període de mostreig
- propietats mecàniques dolentes
- cars

- Filtres de membrana

Es caracteritzen per tenir porus uniformes. Poden ser de nitrat o triacetat de cel.lulosa, que són els més utilitzats, de cel.lulosa regenerada, clorur de polivinil, niló, polipropilè, poliamida, copolímers del clorur de vinil

i acrilonitril, tefló, plata, etc.

Avantatges:

- contingut negligible de cendres
- massa molt petita
- poder de dissolució en dissolvents orgànics
- eficàcia de col·lecció que augmenta en disminuir

el porus

- la penetració de les partícules és menys important que a la fibra; les partícules són a la superfície.

- es poden observar les partícules al microscopi
- es poden fer invisibles submergint-los en olis

Desavantatges:

- el fet que la captació sigui a la superfície, pot fer que la quantitat de mostra captada sigui limitada. Quan hi ha més d'una capa de partícules, aquestes tendeixen a desprendre's del filtre.

- higroscòpics

- Filtres Nuclepore

Són similars als de membrana. Es diferencien en l'estructura i el mètode de manufactura. S'obtenen quan es col·loquen fulls de policarbonat amb fulls d'urani en un reactor nuclear. El flux de neutrons causa fissió de l'U-235 i els fragments de la fissió fan forats al plàstic. Els porus són cilíndrics, del mateix diàmetre, i perpendiculars a la superfície del filtre.

Avantatges:

- la penetració és més gran que en els de membrana, amb un diàmetre de porus igual
- no són higroscòpics

Desavantatges:

- són molt cars

Factors que cal tenir en compte per a l'elecció del filtre

- Eficàcia de la captació

L'eficàcia de captació depèn del tipus de filtre, de la velocitat de captació i de la grandària de les partícules. També depèn del temps de mostreig, ja que les partícules que han estat retingudes al filtre redueixen el diàmetre efectiu del porus.

Per a un mateix filtre i per a una mateixa grandària de partícula, l'eficàcia de captació pot ser alta en el cas de cabals baixos, a causa dels efectes de la difusió. En augmentar la velocitat, pot disminuir en un primer moment, per tornar a augmentar per raó de la deposició inercial. Quan la velocitat és molt gran, la retenció pot disminuir a causa d'una penetració de les partícules al filtre.

- Contingut d'elements al filtre blanc

Depenent de la finalitat per a la qual s'utilitza el filtre, és molt important el fet de conèixer la composició d'aquest.

- Formació d'artefactes

Quan s'utilitza el mètode de captació per filtració, no només es col·lecten les partícules en el filtre, sinó que també ho fan els gasos i vapors que hi ha a l'atmosfera. Quan aquests gasos són captats per adsorció o absorció a la superfície del filtre, o a les partícules existents a aquesta superfície, la seva presència a la mostra constitueix el que s'anomena un artefacte. Això produeix un canvi en la composició de les partícules en el filtre.

Dos exemples característics de la formació d'artefactes són: la conversió de SO_2 a sulfat, i la conversió de NO_2 a nitrat.

- Tractament del filtre per a l'anàlisi

L'elecció del filtre depèn de l'anàlisi posterior, i, per tant, del tractament necessari per a dur a terme aquesta anàlisi.

Per a l'anàlisi de la grandària de l'aerosol mitjançant la microscòpia, el filtre ha de presentar una superfície

plana. Treballant amb filtres de fibra, cal extreure les partícules per a situar-les en una superfície plana sense que siguin alterades. Els filtres de membrana i Nuclepore permeten l'anàlisi directa a la superfície, sense canviar les partícules de lloc i, per tant, sense ser alterades.

Per a l'extracció de les partícules del filtre a l'hora de solubilitzar-les i analitzar-les, hi ha moltes diferències segons el filtre utilitzat.

Mentre que els filtres de membrana es dissolen en molts tipus de dissolvents, els filtres de fibra de vidre presenten sempre un residu, ja sigui en forma de polpa, en tractar-lo amb aigua o dissolvents, o de perles, en incinerar-lo a temperatures altes. Les partícules queden barrejades en el residu i es fa més difícil la seva extracció.

Els filtres de cel.lulosa deixen un residu de polpa molt més petit que el filtre de fibra de vidre, el qual, però, també envolta les partícules a l'hora d'extreure-les.

- Homogeneïtat dels filtres

Els filtres de fibra solen presentar deficiències en la seva homogeneïtat que poden donar lloc a una variació en la resistència al flux, i en l'eficàcia de captació.

Els filtres de membrana, i sobretot els Nuclepore presenten una alta homogeneïtat pel que fa a la filtre.

- Contingut d'humitat

Els filtres de fibra de vidre tenen poca tendència a captar humitat. Un període de 24 hores al dessecador és suficient per a avaluar el contingut total de partícules per diferència de pesada, abans i després de la captació.

Els filtres de cel.lulosa són altament higroscòpics i donen lloc a grans errors quan la determinació de partícules és gravimètrica.

Els filtres de membrana també són higroscòpics i es fa difícil la determinació gravimètrica.

- Cost

Els filtres Nuclepore són els més cars, seguits dels de membrana i fibra de vidre. Els de cel.lulosa estan molt més bé de preu si els comparem amb els altres. Són universals i n'hi ha de tota mena de formes i de grandàries.

Referent a l'estudi de captadors, Solomon, Derrik, Moyers i Hyde¹ han comparat tres captadors d'alt volum: captador d'alt volum convencional amb possibilitat de captar les partícules de més de 15µm amb una eficàcia que depèn de la velocitat del vent; captador de partícules inhalables amb possibilitat de captar partícules menors de 15µm; i un captador dicotòmic capaç de separar les partícules en dues fraccions: fines (menors de 3µm) i gruixudes (de 3 a 15µm).

En aquest estudi, han utilitzat filtres de quars. Els autors proposen una estandardització del mètode de mostreig de partícules totals en suspensió per raó de les diferències observades en el total de partícules. La fracció captada pel captador de partícules inhalables era un 80% de la captada pel de partícules totals en suspensió, malgrat que les espècies analitzades als tres captadors són del mateix ordre.

Van der Meulen, Hofschreder, Van de Vate i Oeseburg² han estudiat les possibilitats dels captadors d'alt volum per a determinar partícules totals en suspensió i traces de metalls, en particular de plom procedent del tràfic. Les proves van ser fetes en un túnel de vent. Demostren que en condicions de vent fort, l'efectivitat de la captació de partícules pot ser afectada considerablement.

Finalment Adams³ i Sneddon⁴ han fet un repàs dels mètodes de presa de mostres i filtres utilitzats.

En el cas dels filtres, i segons les dades facilitades pels representants de la casa Whatman, les concentracions dels metalls en ppm als filtres de fibra de vidre GF/A i de cel.lulosa 41 són les següents:

	GF/A	41
Zn	+	0.6
Pb	10	0.2
Ni	6	ND
Mn	8	0.05
Fe	100	6
V	0.1	ND
Ca	+	13
Al	+	2

+ component majoritari

ND no detectat

Les dades del filtre de fibra de vidre s'han obtingut per extracció en condicions àcides. Les dades del filtre de cel.lulosa s'han obtingut de l'anàlisi de cendres.

L'anàlisi elemental dels filtres de membrana Millipore i Schleicher and Schuell en ppm és el següent:

	Millipore	S-S
Zn	3.15	0.03
Pb	0.35	0.1
Ni	0.34	ND
Mn	0.51	0.1
Fe	5.9	1
V	*	*
Ca	60.2	6
Al	2.8	13

* no especificat

ND no detectat

Beaulieu, Perrault i Roy³ han estudiat la relació entre la humitat i l'error produït a la determinació gravimètrica de les partícules dipositades als filtres de membrana d'esters de cel.lulosa. Proposen un model matemàtic per tal de corregir aquest error. El model matemàtic està basat en quatre hipòtesis:

1.- el pes dels filtres de membrana arriba a un estat d'equilibri amb uns valors determinats de temperatura i humitat.

2.- l'absorció d'aigua per les membranes és un fenomen reversible.

3.- la variació del pes es pot relacionar amb la humitat

de l'ambient per una correlació lineal.

4.- la relació de la variació de pes està directament relacionada amb el pes de la membrana a humitat zero.

Jenke⁶ han comparat tres tipus de filtres: Whatman 41 de cel.lulosa, Gelman A/E de fibra de vidre i Biolab BB de tefló, tots ells de 20x25 cm amb captadors d'alt volum, i filtres de tefló Whatman HA de 47 mm amb un captador dicotòmic. Després d'analitzar els anions nitrat i sulfat procedents dels filtres exposats durant 24 hores a les partícules atmosfèriques, arriben a la conclusió que els filtres de tefló són els que proporcionen una millor reproductibilitat, eficàcia d'extracció i homogeneïtat.

Byrne⁷ ha analitzat diferents tipus de filtres de fibra de vidre normalment utilitzats amb captadors d'alt volum. A l'estudi s'inclouen els filtres Whatman GF/A, Whatman EPM-1000 i Schleicher and Schuell 1-HV. A més, troba que el filtre Whatman GF/A conté molta quantitat de Zn extret pels àcids. El Whatman EPM-1000 conté quantitats més baixes dels elements estudiats: As, Cd, Cu, Pb i Zn.

El tractament amb àcid per extreure les partícules provocava un trencament en els filtres Schleicher and Schuell, que presentava problemes d'aparició de fibres fines suspeses a la dissolució. Els filtres Whatman EPM-1000 presentaven una menor tendència a trencar-se.

Fortune and Bellinger⁹ han utilitzat filtres Whatman 41 de 47 mm de diàmetre impregnats amb formalina per captar aerosols de sulfit.

Peake, MacLean i Sandhu⁷ han utilitzat captadors d'alt volum amb filtres Whatman 41 per captar nitrats i sulfats.

Referent a la formació d'artefactes, Pierson, Hammerle i Brachaczek¹⁰ han trobat que la formació de sulfat al filtre pot ser o mínima o molt alta. Això depèn fonamentalment del mitjà filtrant, però no pas de la quantitat de partícules al filtre. Els autors avaluen filtres de quars, fibra de vidre i membrana. Mentre que els filtres de fibra de vidre són inacceptables per a la determinació de sulfat, els millors resultats els donen els filtres de membrana i quars (pH neutre).

Coutant¹¹ ha estat el primer en presentar un model químic que relaciona els efectes de la concentració de SO₂, humitat relativa i temperatura en la formació d'artefactes de sulfat, i demostra que l'error principal, en mostrejar partícules de sulfat, es comet per l'absorció i posterior oxidació de SO₂ en presència de components bàsics del filtre. L'equació proposada per Coutant és la següent:

$$SO_4 (\mu g/m^3) = 48A/F (0.25 + 1.57 \times 10^{-5} e^{2116/T_x} \\ \times (P^{1/2} / (1-RH))^{1/3} \times (1-2z)^{1/2})$$

on F és el volum d'aire per unitat d'àrea (m^3/cm^2) en 24 hores, A és l'alcalinitat del filtre ($\mu eq/cm^2$), T és la temperatura absoluta (K), P és la pressió parcial del SO_2 (ppb), RH és la humitat relativa (fracció decimal), i z és el contingut de sulfat al filtre blanc ($\mu eq/cm^2$).

L'alcalinitat del filtre és determinada pel procediment ASTM D202.

L'error esperat pel sulfat, en treballar amb captadors d'alt volum i filtres de fibra de vidre, és d'a prop de $0.3-3 \mu g/m^3$.

Tanner, Cederwall, Garber, Leahy, Marlow, Meyers, Phillips i Newman¹² han utilitzat filtres de tefló Mitex i Fluoropore, i filtres de quars tractats amb àcid quan utilitzen captadors d'alt volum. No hi ha evidència de formació d'artefactes utilitzant filtres de quars, amb i sense presència de partícules al filtres.

Stevens, Dzubay, Shaw, McClenny, Lewis i Wilson¹³ han estudiat la caracterització de l'aerosol en una zona rural. Utilitzen captadors d'alt volum dicotòmic amb filtres de tefló i fibra de vidre i avaluen la formació d'artefactes.

Witz i Wendt¹⁴ han confirmat els valors trobats per Coutant en l'error produït en determinar el sulfat i comparen els filtres de fibra de vidre amb els de quars i tefló, aleshores, troben valors mitjans d'artefactes de

sulfat d'entre 1 i $3\mu\text{g}/\text{m}^3$, i de nitrat d'1 a $10\mu\text{g}/\text{m}^3$. Consideren, però, que el mètode per a determinar l'alcalinitat del filtre és només indicatiu, ja que no només els llocs bàsics del filtre poden adsorbir SO_2 . El SO_2 és una base de Lewis amb dos electrons lliures, mentre que el SO_3 és un àcid de Lewis amb un orbital p buit per a enllaçar amb una base de Lewis.

Appel i Tokiwa¹⁵ han suggerit la possibilitat de pèrdua de nitrat per volatilització en filtres inerts que no retenen HNO_3 . Així el NH_4NO_3 pot ser dissociat en NH_3 i HNO_3 depenent de la temperatura i humitat.

El HNO_3 també pot ser alliberat per reacció de sals de nitrat amb H_2SO_4 i HCl . Aquests artefactes negatius es poden produir en filtres de quars i tefló.

Yoshizumi i Okita¹⁶ han avaluat la pèrdua de nitrat als filtres de fibra de vidre per evaporació del NH_4NO_3 . La regressió lineal entre nitrat i pèrdua de nitrat indica la relació entre NaNO_3 més NH_4NO_3 i NH_4NO_3 ($r=0.976$).

Yoshizumi i Koshi¹⁷ han separat NH_4NO_3 i NaNO_3 de l'aerosol, aprofitant la diferent estabilitat tèrmica d'ambdós.

Appel, Tokiwa, Haik i Kothny¹⁸ han avaluat les possibilitats dels filtres de fibra de vidre, quars i tefló

per formar artefactes de sulfat i nitrat amb SO_2 i HNO_3 . Utilitzen també l'equació de Coutant per determinar la formació d'artefactes de sulfat. Observen que els filtres de fibra de vidre mostren nivells molt alts d'artefactes de sulfat comparats amb els de tefló i quars. Els artefactes de nitrat no tenen cap contribució del NO_2 , només del HNO_3 . A més, mostren una correlació excel·lent (r més gran que 0.99) entre la formació d'artefactes de nitrat i de sulfat: 4 mols de HNO_3 retinguts per mol de SO_2 . Per tant, els mecanismes de retenció pel HNO_3 i SO_2 semblen similars.

Witz¹⁷ ha relacionat els factors ambientals amb l'alcalinitat del filtre i la formació d'artefactes. Fa proves amb set filtres diferents a pH diferents, de 5.9 a 9.9 en un medi ambient àcid de pH 2. La formació d'artefactes disminueix en disminuir el pH del filtre. En contrast amb l'equació de Coutant, que fixa l'alcalinitat del filtre en un valor per a estimar la formació d'artefactes de sulfat, demostra que hi ha factors ambientals com ara la temperatura, la humitat i l'acidesa que afecten aquest paràmetre. L'extracció amb aigua calenta, segons la norma ASTM per a determinar l'alcalinitat del filtre, tendeix a desestimar una quantitat d'artefactes, particularment en els filtres exposats a atmosferes àcides.

Barrie²⁰ han estudiat la variació d'alguns elements a l'aerosol Àrtic. A més a més de la formació de sulfat al

filtre procedent del SO_2 , es parla de la captació de bromurs, l'origen del qual no està clar, ja que pot venir o del brom com a partícula o gas del absorbit al filtre de cel.lulosa i transformant en brom sòlid.

Referent a l'extracció d'anions al filtre, Jenke⁶ ha comparat tres tipus d'extracció per a l'anàlisi de nitrat i sulfat a les partícules procedents de l'atmosfera. Aquests procediments són: aigua bullent, bany ultrasònic i eluent cromatogràfic calent en diverses etapes. La millor extracció és l'aconseguida amb 70 ml d'aigua bullent en una placa calefactora durant 1 hora.

Baltensperger i Hertz²¹ han comparat diferents temperatures i temps d'extracció per als cations i anions en partícules captades en filtres de fibra de vidre i cel.lulosa. Canviant el temps d'extracció des de 5 a 120 minuts i la temperatura des de 20 a 70°C, no hi ha una variació aparent de l'extracció per als anions clorur, nitrat i sulfat.

Els filtres de fibra de vidre de 15 cm de diàmetre eren tallats en 16 seccions radials. Una d'aquestes seccions era extreta amb 10 ml d'aigua en un bany ultrasònic a 40°C i durant 15 minuts. Abans d'injectar al cromatògraf, la mostra era filtrada a través d'un filtre de nitrat de cel.lulosa de 0.2µm.

Kamiura, Mori i Tanaka²² han utilitzat 100 ml d'aigua calenta per a l'extracció de bromur de les partícules en suspensió. Introdueixen 10 ml de mostra en una columna de carbó activat per tal d'eliminar les interferències degudes als compostos orgànics.

Per a l'extracció de metalls, hi ha alguns mètodes oficials: El mètode EPA²³ per a l'extracció del plom consisteix en l'extracció al bany ultrasònic durant 30 minuts a temperatura ambient i amb una barreja d'àcid clorhídric 0.9M i àcid nítric 2.6M, seguit de 30 minuts de contacte d'aigua amb la polpa de paper, per tal d'extreure els elements que hi han quedat, per difusió. Finalment es fa una centrifugació durant 20 minuts a 2500 rpm.

En el mètode NIOSH²⁴ per a determinar metalls en un filtre de membrana, es proposa l'extracció d'aquest amb àcid nítric concentrat. Els filtres es col·loquen en gots de precipitats tapats amb vidres de rellotge, i es deixen al voltant de 4 hores en una placa calefactora a 140°C.

El treball de Sneddon⁴ fa un repàs sobre la determinació de compostos metàl·lics a l'atmosfera. Descriu mètodes d'extracció diferents depenent dels filtres i les tècniques analítiques utilitzades.

Els mètodes d'extracció proposats són:

Filtres de fibra de vidre

- H_2SO_4 i HNO_3 escalfant a $150^\circ C$ 1 hora, més extracció amb HCl i $HClO_4$.
- reducció a cendres a $500^\circ C$ durant 1 hora, més extracció amb HNO_3 50%.
- fusió amb àlcali a 900° , més extracció amb HNO_3 .
- dissolució en HCl .
- dissolució en HNO_3 i $HClO_4$.
- dissolució en $NaOH$.

Filtres de cel.lulosa

- descomposició en HNO_3 .
- descomposició en HF i HNO_3 .
- descomposició en HF , HNO_3 i $HClO_4$.
- reducció a cendres a $500^\circ C$.
- reducció a cendres a $500^\circ C$, més fusió amb Na_2CO_3 i dissolució en HF .

Filtres de membrana

- dissolució en acetona.
- descomposició en HNO_3 concentrat i calent
- descomposició en H_2O_2 , més dissolució del residu en àcid tartàric.
- descomposició en HCl i HNO_3
- descomposició en HNO_3 i $HClO_4$.
- reducció a cendres i dissolució del residu en HF i HNO_3 .

Harper, Walling, Holland i Pranger²³ han exposat un mètode d'extracció de partícules d'un filtre de fibra de vidre amb el bany ultrasònic. Utilitzen variacions de diferents paràmetres:

- volum de HCl concentrat/ volum de HNO₃ concentrat.
- temperatura del bany ultrasònic 50-100°C.
- temps d'extracció a l'ultrasons 0-60 minuts.
- temps d'extracció dels elements que queden dins de la polpa un cop acabada l'extracció al bany ultrasònic 0-60 minuts.

Comparen el seu mètode amb el mètode proposat per l'EPA per al plom, i troben que l'extracció és superior per als elements Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sr, Ti i V; igual per als elements As, Cd i Pb; i menor per als elements Cr i Ti.

Byrne⁷ ha analitzat els elements As, Cd, Cu, Pb i Zn en diferents filtres de fibra de vidre. El mètode d'extracció que utilitza consisteix en l'addició de KCl sòlid seguit de 100 ml de HNO₃ 20% a una tira del filtre. Es deixa 15 min a una placa calefactora, s'evapora a sequedat i s'afegeixen 20 ml de HCl concentrat. S'escalfa a 80°C i s'addicionen 80 ml de EDTA 0.4%.

Jones²⁴ ha estudiat diferents mètodes per a l'extracció del plom de la pols atmosfèrica. Compara els efectes de tamisar les mostres, de la temperatura per a la reducció a

cendres, de les diferències entre bullir amb o sense reflux, i de les diferències dels mètodes analítics.

Els resultats mostren que el contingut de plom disminueix en agafar el total de les partícules, en augmentar la temperatura de reducció a cendres i en bullir sense reflux.

Rains, Watters i Epstein²⁷ han utilitzat una barreja de HNO_3 i HF per a l'extracció de metalls. Es deixa a 100°C tota la nit. S'afegeixen 10 ml de HClO_4 i es continua la digestió.

Marquardt, Lüderitz, Leppin i Grosser²⁸ han utilitzat HNO_3 i dissolució de Mo(VI) per a l'extracció de metalls procedents de la pols recollida en un filtre de membrana. La dissolució es deixa 3 hores a 190°C en una placa calefactora.

Schlieckmann i Umland²⁹ han proposat un nou mètode de digestió per a determinar 11 metalls en mostres de partícules atmosfèriques. Aquestes són dissoltes en una barreja de HNO_3 , HCl i HF durant 1 hora a temperatures de 80, 130 i 150°C .

Per a veure l'homogeneïtat de les partícules a un filtre, Baltensperger i Hertz²¹ han estudiat l'homogeneïtat en mostres de filtres de fibra de vidre fresques i

emmagatzemades. La desviació estàndard relativa per a les 16 seccions d'un filtre de fibra de vidre de 15 cm de diàmetre és: 6% pel clorur, 1.8% pel nitrat i 2.3% pel sulfat en les mostres fresques. Aquests valors esdevenen més alts a les mostres emmagatzemades.

2.- EXPERIMENTAL

2.1.- CAPTACIO DE PARTICULES

Al començament d'aquest estudi, l'equip de presa de mostres utilitzat fins aleshores a Sant Adrià de Besòs, consistia en captadors d'alt volum MCV amb filtres de fibra de vidre Whatman GFA de 15 cm de diàmetre.

Després de la recerca bibliogràfica i d'algunes anàlisis dels filtres de fibra de vidre, es va fer palès que aquests no eren el mitjà idoni per a analitzar els components de l'aerosol. Les dues raons principals foren:

- a) l'alt contingut de metalls al filtre blanc
- b) la facilitat per a la formació d'artefactes

Pel que fa referència al primer punt, val a dir que l'anàlisi del filtre de fibra de vidre blanc variava molt segons el mètode d'extracció utilitzat.

A la taula I, hi ha els resultats obtinguts segons dos mètodes d'extracció:

- 1) àcid clorhídric 0.9 M i àcid nítric 2.6 M
i 15 minuts al bany ultrasònic
- 2) àcid clorhídric 0.9 M i àcid nítric 2.6 M
i dues hores bullint.

Aquests valors corresponen a l'anàlisi d'un quart de filtre de fibra de vidre blanc, portat a un volum final de 50 ml.

Les concentracions de Zn, Al, Ca i Fe són molt elevades.

Concretament, les de Zn, Ca i Al, ho són molt més del que hi pot haver a les partícules captades en un filtre durant 24 hores.

Així doncs, l'anàlisi de les partícules captades en aquest tipus de filtre produiria grans errors a causa del blanc.

Pel que fa referència al segon punt, val a dir que la fibra de vidre és un mitjà idoni per a la formació d'artefactes. La fibra de vidre facilita la transformació de gasos en partícules quan aquests entren en contacte amb el filtre.

La fibra de vidre és un bon mitjà per a la determinació total de partícules en suspensió, però no per a l'anàlisi dels elements que les componen.

Per tal de triar un bon mètode de captació, hom va comparar primerament diferents tipus de filtres amb dos captadors d'alt volum iguals (MCV), situats en paral·lel.

CAPTADORS D'ALT VOLUM MCV.

Filtres de fibra de cel·lulosa en front dels de fibra de vidre

Es va cercar, doncs, la utilització d'un altre tipus de filtre.

Alguns autors utilitzen filtres de fibra de cel·lulosa

Whatman 41, però amb uns altres tipus de captadors.

Per tal de veure l'eficàcia de la captació, es va procedir a comparar els filtres de fibra de vidre i de cel.lulosa, simultàniament, amb dos captadors d'alt volum MCV situats en paral·lel. Els captadors eren programats per a captar uns 600 m³ d'aire en 24 hores, i els resultats obtinguts són els que es mostren a la taula II.

Els captadors amb els filtres de fibra de cel.lulosa es paraven abans de captar els 600 m³. El filtre, però, no semblava col·lapsat. La revisió i calibratge del captador d'alt volum no van solucionar aquest problema, ni tampoc un intercanvi de filtres en els dos captadors.

Una anàlisi dels anions inorgànics als dos filtres (fibra de vidre i cel.lulosa), en els dos dies entre els quals hi havia menys diferències de volum d'aire captat i de concentració de partícules, va mostrar els resultats de la taula III.

Els resultats mostraren una menor concentració d'anions en el filtre de fibra de cel.lulosa que en el filtre de fibra de vidre.

Filtres de fibra de vidre en front dels de fibra de vidre

Hom va comparar els resultats obtinguts utilitzant dos captadors d'alt volum MCV amb dos filtres de fibra de vidre, per conèixer el possible error degut al captador (taula IV).

De les dotze dades de concentracions de partícules, n'hi

ha tres que no són comparables entre si (14-12-85;18-12-85 i 10-01-86). Les altres presenten errors de l'1 al 15%.

Filtres de membrana Millipore en front dels de fibra de vidre

El segon filtre utilitzat com a alternativa a la fibra de vidre va ser el de membrana Millipore de 0.8 µm de diàmetre de porus.

Els filtres de membrana presenten l'avantatge del poc contingut de metalls i la menor facilitat per a formar artefactes.

Igual que el cas anterior, es van col·locar dos captadors d'alt volum MCV en paral·lel, per tal d'estudiar l'eficàcia de la captació comparant-la amb la fibra de vidre (taula V).

Amb els filtres de membrana no hi havia problemes de parada de la bomba i el volum captat era similar en ambdós captadors.

Les concentracions de partícules trobades al filtre de membrana eren molt petites malgrat que el volum captat era el que s'havia programat: el mateix que al captador amb el filtre de fibra de vidre.

Cal fer esment que l'error, a l'hora de pesar el filtre de membrana és molt més gran que en pesar el de fibra de vidre.

Dues anàlisis dels dos filtres van mostrar els resultats de la taula VI.

Filtres de membrana S-5 en front dels de fibra de vidre

El tercer filtre utilitzat fou de membrana S-5.

A la taula VII es presenten els resultats obtinguts.

Malgrat que els volums d'aire captats eren molt semblants entre si, les concentracions de partícules donaven resultats molt diferents, amb la particularitat que els filtres de membrana presentaven una menor quantitat de partícules captades.

Una anàlisi dels dos tipus de filtres va presentar els resultats de les taules VIII I IX.

Totes aquestes anàlisis mostraren, en general, que, quan les concentracions de partícules totals eren semblants a ambdós filtres, també ho eren les concentracions dels anions analitzats (11-3-86; 13-3-86 i 12-4-86). Els altres filtres mostraven una clara diferència entre les concentracions dels anions en un mateix dia. Aquesta diferència correspon a la que hi ha entre les partícules totals captades en ambdós filtres.

L'anàlisi dels metalls del filtre del dia 11-3-86 també presenta una bona correlació.

Tots els resultats obtinguts en variar filtres amb els captadors d'alt volum MCV no foren gaire fiables. Posats en contacte amb els tècnics de la casa MCV, no es va poder donar una explicació clara dels fets ocorreguts: aturada de la bomba amb els filtres de cel.lulosa Whatman-41 i captació de poques partícules amb els filtres de membrana

5-5 i Millipore.

Així doncs, es va procedir a la utilització d'un captador d'alt volum Sierra Misco, cedit pel Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

CAPTADORS D'ALT VOLUM MCV I SIERRA MISCO

Filtre de fibra de vidre en front dels de fibra de vidre

Els resultats són exposats a les taules X i XI.

Malauradament no es van poder comparar els valors de la taula XI amb els obtinguts amb un captador MCV. Però els resultats són entorn de la concentració de partícules totals en suspensió a l'atmosfera de Sant Adrià de Besòs.

Filtres de fibra de vidre contra filtres de membrana

Hom va treballar només amb el filtre Millipore (20x25 cm) ja que els filtres 5-5 presentaven problemes de subministrament (taula XII).

Les diferències que hom pot apreciar entre les partícules totals en suspensió, als dos tipus de filtres, poden ser degudes a l'error produït en pesar els filtres de membrana.

A la taula XIII hi ha les concentracions dels elements

estudiats.

Val a dir que el mètode d'extracció dels metalls amb àcid permet de dissoldre totalment el filtre de membrana, mentre que el de fibra de vidre queda en forma de polpa de paper. Les diferències entre els elements Zn, Ca i Al a ambdós filtres no són comparables, a causa de la gran concentració d'aquests elements que presenta el filtre de fibra de vidre blanc.

Concloent, hem de dir que el filtre escollit per a l'anàlisi dels elements que hom pretenia d'estudiar va ser el de membrana Millipore, amb el captador d'alt volum Sierra Misco. Paral·lelament, i per tal de conèixer les partícules totals en suspensió, es va utilitzar un captador MCV amb filtres de fibra de vidre Whatman GFA.

TAULA I

Concentració en ppb dels elements estudiats en un quart de filtre blanc.

Filtre	mètode	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
F.V.	1	840	*	*	*	40	*	700	380
F.V.	2	33,520	20	17	14	310	4	17,920	21,210

* menor que el límit de detecció

TAULA II

Comparació dels filtres de fibra de vidre i de cel.lulosa amb dos captadors d'alt volum MCV situats en paral.lel.

data	fibra de vidre		fibra de cel.lulosa	
	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³
2-10-85	554	194	364	123
3-10-85	552	243	39	-
9-10-85	560	214	467	184
10-10-85	564	217	337	250
9-12-85	573	230	128	80
10-12-85	581	200	95	260
11-12-85	583	374	105	240

TAULA III

Concentració en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dels anions clorur, bromur i nitrat.

data	filtre	Cl^-	Br^-	NO_3^-
2-10-85	F.V.	3.36	0.13	5.24
2-10-85	cel.	2.20	0.10	4.56
9-10-85	F.V.	5.79	0.29	4.90
9-10-85	cel.	3.08	0.21	3.17

TAULA IV

Comparació dels filtres de fibra de vidre amb dos captadors d'alt volum MCV situats en paral·lel.

data	fibra de vidre		fibra de vidre	
	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³
13-12-85	579	307	449	303
14-12-85	580	188	581	110
16-12-85	591	270	577	252
18-12-85	568	395	553	317
19-12-85	577	287	561	278
20-12-85	576	264	589	259
21-12-85	577	230	530	235
23-12-85	578	141	581	136
07-01-86	577	179	573	194
08-01-86	214	219	217	189
09-01-86	75	282	75	262
10-01-86	828	142	251	237

TAULA V

Comparació dels filtres de fibra de vidre i membrana Millipore amb dos captadors d'alt volum MCV situats en paral·lel.

data	fibra de vidre		membrana Millipore	
	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³
5-2-86	571	204	581	-
6-2-86	578	231	600	61

TAULA VI

Concentració en µg/Nm³ dels anions Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻.

data	filtre	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
5-2-86	Millipore	1.14	2.86	6.69
6-2-86	Millipore	1.12	3.11	6.83

TAULA VII

Comparació dels filtres de fibra de vidre i de membrana S-5 amb dos captadors d'alt volum MCV situats en paral·lel.

data	fibra de vidre		membrana S-5	
	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³
12-3-85	598	*	648	*
13-3-85	599	*	620	50
11-3-86	545	250	437	186
12-3-86	575	228	458	84
13-3-86	573	164	570	113
14-3-86	578	169	579	63
15-3-86	575	183	577	92
07-4-86	568	122	455	15
09-4-86	548	123	549	71
10-4-86	522	124	553	37
12-4-86	571	113	572	75
14-4-86	574	174	586	105
15-4-86	564	213	568	17
16-4-86	567	193	567	41
18-4-86	590	161	464	189
19-4-86	574	105	569	82

* filtres trencats

TAULA VIII

Concentració en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dels anions Cl^- , Br^- i NO_3^-

data	filtre	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
12-3-85	F.V.	3.90	0.25	5.30	*
12-3-85	S-S	1.90	0.23	5.30	*
13-3-85	F.V.	1.50	0.20	7.10	*
13-3-85	S-S	1.40	0.30	6.50	*
11-3-86	F.V.	2.51	0.33	10.68	18.45
11-3-86	S-S	3.07	0.33	8.14	14.71
12-3-86	F.V.	2.14	0.37	6.58	16.00
12-3-86	S-S	1.19	0.16	2.95	5.30
13-3-86	F.V.	0.35	0.21	2.81	10.07
13-3-86	S-S	0.35	0.21	2.48	8.02
14-3-86	F.V.	5.60	0.29	5.24	13.69
14-3-86	S-S	2.99	0.16	2.96	5.43
15-3-86	F.V.	3.17	0.42	8.13	22.21
15-3-86	S-S	1.45	0.25	5.98	11.39
07-4-86	F.V.	*	0.30	3.74	9.75
07-4-86	S-S	0.57	0.15	3.01	4.28
09-4-86	F.V.	1.50	0.23	2.19	10.88
09-4-86	S-S	1.12	0.12	1.62	4.10
10-4-86	F.V.	3.15	0.21	6.64	11.04
10-4-86	S-S	2.37	0.13	4.97	7.28
12-4-86	F.V.	0.48	0.40	2.93	8.85
12-4-86	S-S	0.90	0.35	3.55	7.17

* no determinats

TAULA IX

Concentració en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dels metalls Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Cu i Al.

data	filtre	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Cu	Al
11-3-86	F.V.	1.96	1.32	0.10	0.15	1.92	0.27	0.37	1.12
11-3-86	S-S	1.75	1.19	0.09	0.14	1.98	0.25	0.37	1.22

TAULA X

Comparació dels filtres de fibra de vidre amb un captador MCV i un captador Sierra Misco situats en paral·lel.

data	Captador MCV		Captador Sierra	
	volum Nm^3	concentració $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	volum Nm^3	concentració $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
2-12-86	469	313	1993	253
3-12-86	462	316	1904	317

TAULA XI

Concentració de partícules recollides en un filtre de fibra de vidre amb el captador Sierra

data	volum	concentració
	Nm ³	µg/Nm ³
20-5-86	1018	193
22-5-86	1080	382
23-5-86	1046	359
24-5-86	2009	197
26-5-86	1093	148
27-5-86	1915	133

TAULA XII

Comparació dels filtres de fibra de vidre en un captador d'alt volum MCV, amb els filtres de membrana Millipore en un captador d'alt volum Sierra.

data	fibra de vidre (MCV)		membrana (Sierra)	
	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³	volum Nm ³	concentració µg/Nm ³
16-06-86	557	176	1094	40
17-06-86	561	179	1067	65
18-06-86	562	138	1046	87
19-06-86	559	247	1026	52
20-06-86	558	141	1088	177
21-06-86	555	110	2087	62
25-06-86	543	184	1035	91
26-06-86	424	152	1054	50
27-06-86	440	235	1091	97
16-07-86	441	136	1033	70
17-07-86	254	182	1033	111
18-07-86	693	82	1027	*
19-07-86	443	105	2078	*
01-10-86	558	52	1077	173
02-10-86	552	28	1083	244
03-10-86	320	175	1128	*
04-10-86	438	150	1998	20
06-10-86	449	196	2288	159
12-01-87	419	218	1046	124
13-01-87	601	210	2128	33

15-01-87	600	118	1122	98
16-01-87	605	233	3169	36
19-01-87	601	239	1179	73
20-01-87	547	225	1121	54
21-01-87	262	375	1123	107
22-01-87	714	134	1076	65
23-01-87	588	229	870	128

* filtres trencats

TAULA XIII

Concentració en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dels elements estudiats

data	filtres	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
18-06-86	F.V.	1.21	1.08	0.03	0.10	2.12	0.03	10.60	1.41
18-06-86	mem	1.14	1.08	0.04	0.17	3.56	0.05	16.90	1.94
19-06-86	F.V.	*	0.92	0.05	0.19	3.86	0.07	19.10	2.40
19-06-86	mem	1.41	1.13	0.06	0.23	4.47	0.08	22.38	2.62
17-07-86	F.V.	*	0.61	0.07	0.08	3.12	0.04	28.12	*
17-07-86	mem	0.39	0.81	0.04	0.09	3.22	0.06	15.31	2.16
03-10-86	F.V.	*	0.86	0.09	0.11	3.99	0.05	21.18	*
03-10-86	mem	0.88	1.25	0.07	0.16	4.10	0.11	11.33	2.23

* valors fora d'escala.

data	filtres	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
18-06-86	F.V.	1.93	0.39	5.49	10.71
18-06-86	mem	1.49	0.18	8.62	16.56
19-06-86	F.V.	3.42	0.23	5.57	16.53
19-06-86	mem	3.34	0.23	7.49	19.83

2.2.- EXTRACCIÓ DE PARTICULES

ANIONS INORGANICS

Per tal de veure l'eficàcia de l'extracció, es van fer diverses anàlisis dels filtres variant el temps i la temperatura d'extracció.

Totes les extraccions es van fer utilitzant una tira (de 2x20 cm) procedent d'un filtre de membrana exposat a la captació de partícules durant 24 hores. A cada tira de filtre s'addicionaven 15 ml d'aigua bidestil·lada. Un cop feta l'extracció es transferia a un matràs aforat de 50 ml tot rentant el filtre amb aigua.

Per a cada estudi de la variació d'algun paràmetre, es va utilitzar un filtre sencer dividit en 11 tires de 2x20 cm cadascuna, de la manera següent:

A B C D E F G H I J K

Les tires A i K van ser rebutjades, ja que podien contenir errors deguts a la manipulació dels filtres amb les mans.

De cada filtre s'utilitzaren tres tires alternades per a una mateixa variació del paràmetre. És a dir, per veure la variació de l'extracció durant tres temps diferents s'utilitzaren, per al primer d'ells, les tires B, E i H, per al segon les tires C, F i I, i per al tercer les tires D, G i J. D'aquesta manera hom tenia tres resultats per a cada paràmetre variat.

Cada prova realitzada es va comparar amb el corresponent blanc tractat de la mateixa manera. Els resultats expressats a les taules són els que corresponen a la diferència entre la quantitat d'element a la mostra i al blanc.

Els escalfaments es van dur a terme en el bany ultrasònic o en una placa calefactora.

La primera determinació es va fer variant el temps d'extracció al bany ultrasònic.

- 1.- 5 minuts al bany ultrasònic (tires B, E i H)
- 2.- 15 minuts al bany ultrasònic (tires C, F i I)
- 3.- 30 minuts al bany ultrasònic (tires D, G i J)

Els resultats obtinguts són els que hi ha a les taules I i II.

No s'apreciaren diferències gaire grans en variar el temps d'extracció al bany ultrasònic.

La segona determinació es va fer variant la temperatura de l'aigua del bany ultrasònic (taules III i IV):

- 1.- 26°C i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires B, E i H)
- 2.- 38°C i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires C, F i I)
- 3.- 51°C i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires D, G i J)

Malgrat que la diferència entre la concentració de clorur a 26°C i 38°C no era apreciable, s'observà un augment

important de la seva concentració quan la temperatura era de 51°C. També en el cas del nitrat, s'observà un augment de la concentració a 51°C, encara que menor respecte a la del clorur.

La tercera determinació es va fer variant la tècnica d'extracció amb ultrasons i ebullició sobre la placa calefactors:

- 1.- 15 minuts al bany ultrasònic (tires B, E i H)
- 2.- 15 minuts bullint (tires C, F i I)
- 3.- 15 minuts bullint i 15 minuts al bany ultrasònic (tires D, G i J)

Els resultats obtinguts són a les taules V i VI.

S'observa que per als anions clorur i bromur, la concentració augmenta en passar del mètode 1 al 2 o 3.

La quarta determinació es va fer augmentant els temps d'escalfament.

- 1.- 0.5 hores bullint (tires B, E i H)
- 2.- 2 hores bullint (tires C, F i I)
- 3.- 4 hores bullint (tires D, G i J)

Els resultats obtinguts són a les taules VII i VIII.

Els resultats per a l'anió clorur mostren una lleugera minva de concentració en augmentar el temps d'escalfament.

Per als anions bromur, nitrat i sulfat, no hi ha variacions apreciables de la concentració i l'error no és gaire gros.

A la taula IX es mostren els valors mitjans de la concentració d'anions al filtre blanc, bullint una tira de 2x20 cm durant mitja hora. Curiosament, s'observà que a mesura que augmentava l'escalfament dels filtres blancs, apareixia un pic amb el mateix temps de retenció que l'ió nitrit. Aquest pic era més gran a mesura que augmentava el temps o la temperatura d'escalfament.

A la taula X hi ha els valors de l'alçada del pic del nitrit al cromatograma en augmentar el temps d'escalfament a la placa calefactora des de 0.5 fins a 4 hores.

A la figura 2.2.1 hi ha representat un cromatograma corresponent a l'anàlisi d'un filtre blanc.

L'extracció amb aigua durant mitja hora d'ebullició serà la tècnica que utilitzarem per a l'anàlisi dels anions.

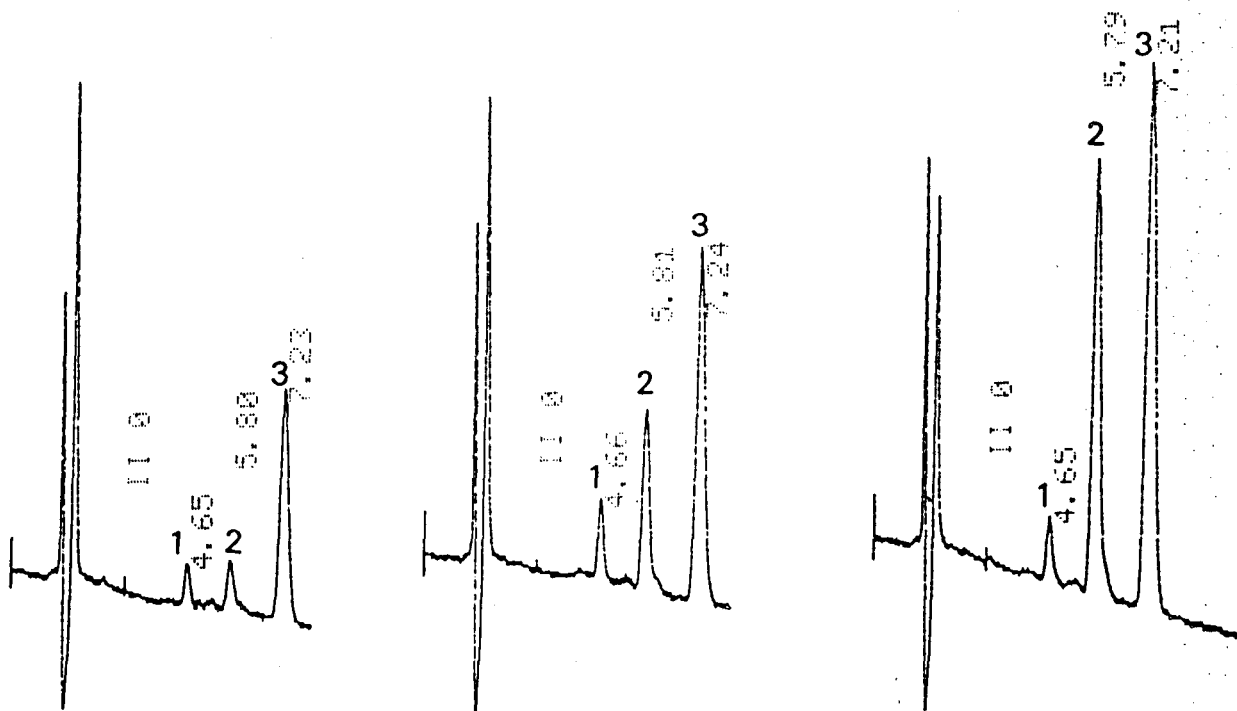


Figura 2.2.1

Cromatogrames del nitrit després de bullir el filtre blanc:

a) 0.5 hores, b) 2 hores i c) 4 hores

1) clorur, 2) nitrit, 3) nitrat

TAULA I

Concentració en ppm dels anions estudiats, variant el temps d'exposició al bany ultrasònic.

tira	temps	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
24-B	5	4.89	0.10	9.73	20.3
24-E	5	4.38	0.10	9.74	19.86
24-H	5	4.42	0.10	10.06	20.26
24-C	15	4.44	0.10	9.42	19.24
24-F	15	4.48	0.11	9.99	20.37
24-I	15	4.33	0.10	10.19	19.71
24-D	30	4.94	0.11	10.31	20.16
24-G	30	3.87	0.11	10.12	20.61
24-J	30	4.56	0.10	10.37	19.94

TAULA II

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=9)	6.6	4.6	2.9	1.9

TAULA III

Concentració en ppm dels anions estudiats, variant la temperatura de l'aigua del bany ultrasònic.

tira	temperatura	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
26-B	26°	3.91	0.18	6.85	9.42
26-E	26°	4.20	0.21	6.98	9.57
26-H	26°	3.61	0.20	7.11	8.72
26-C	38°	3.72	0.20	7.23	9.13
26-F	38°	3.68	0.19	6.93	8.63
26-I	38°	3.64	0.20	7.18	8.18
26-D	51°	4.61	0.23	7.31	8.77
26-G	51°	4.91	0.20	7.40	8.94
26-J	51°	4.71	0.20	8.34	9.07

TAULA IV

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=9)	11.8	6.4	5.8	4.4

TAULA V

Concentració en ppm dels anions estudiats, variant el mètode d'extracció.

tira	mètode	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
15-B	1	2.47	0.26	5.01	19.00
15-E	1	1.54	0.26	4.67	17.21
15-H	1	1.54	0.24	4.46	16.00
15-C	2	2.25	0.45	5.24	17.79
15-F	2	1.91	0.39	4.73	16.00
15-I	2	2.19	0.42	4.82	*
15-D	3	2.67	0.42	4.92	15.64
15-G	3	2.33	0.45	4.85	17.43
15-J	3	3.12	0.46	5.36	19.00

* Mostra perduda.

TAULA VI

Desviació estàndard relativa per a cada anió segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=9)	21.8	23.2	5.4	7.1

TAULA VII

Concentració en ppm dels anions estudiats, variant el temps d'ebullició de la mostra.

tira	temps	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
5-B	0.5	3.26	0.65	21.95	75.47
5-E	0.5	2.80	0.69	22.09	74.43
5-H	0.5	2.87	0.66	20.46	73.29
5-C	2	2.35	0.72	22.14	75.48
5-F	2	2.18	0.71	22.14	72.32
5-I	2	2.47	*	21.44	72.40
5-D	4	2.08	0.66	19.34	73.04
5-G	4	2.29	0.69	20.88	74.08
5-J	4	2.43	0.67	21.22	70.66

TAULA VIII

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=9)	14.1	3.5	4.2	2.0

TAULA IX

Concentració en ppb dels anions al filtre blanc.

Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
32	*	30	*

* menor que el límit de detecció.

TAULA X

Alçada en cm del pic del nitrit al filtre blanc respecte del temps d'ebullició.

temps (hores)	h NO ₂ ⁻ (cm)
0.5	0.6
2	2.4
4	5.8

METALLS

Per tal de veure l'eficàcia de l'extracció, es van fer diverses anàlisis dels filtres variant el temps d'extracció, la temperatura d'extracció i la concentració d'àcids.

Igual que per al cas dels anions, es van dividir els filtres en 11 tires de 2x20 cm, rebutjant les dels extrems. Per a cada paràmetre que es variava, s'utilitzaren tres tires alternades.

Val a dir que cada prova realitzada, variant algun paràmetre, es va comparar amb el corresponent blanc, tractat de la mateixa manera. Els resultats expressats a les taules són els que corresponen a la diferència entre la quantitat d'element a la mostra i al blanc.

El volum utilitzat en cada una de les proves era de 20 ml i els escalfaments es van dur a terme en el bany ultrasònic o en una placa calefactora.

La primera determinació es va fer utilitzant una dissolució d'àcids 2.6 M d'àcid nítric i 0.9 M d'àcid clorhídric a temperatura ambient i variant el temps d'extracció al bany ultrasònic. Aquestes variacions van ser:

- 1.- 5 minuts al bany ultrasònic
(tires B, E i H)
- 2.- 15 minuts al bany ultrasònic
(tires C, F i I)
- 3.- 30 minuts al bany ultrasònic

(tires D,G i J)

Els resultats obtinguts són els que hi ha a les taules I i II.

S'observa que per al cas del Fe i Al hi ha un augment de l'extracció en augmentar el temps d'exposició de les mostres al bany ultrasònic.

La segona determinació es va fer variant la temperatura de l'aigua del bany ultrasònic, i deixant fix el temps d'extracció de 30 minuts.

Igual que per al cas d'abans es va dividir el filtre en 9 tires i es van fer tres determinacions per a cada temperatura (taules III i IV):

1.- 25° C i 30 minuts al bany ultrasònic

(tires B,E i H)

2.- 45° C i 30 minuts al bany ultrasònic

(tires C,F i I)

3.- 62° C i 30 minuts al bany ultrasònic

(tires D,G i J)

Igual que al cas anterior, hi ha un augment de l'extracció quan s'augmenta la temperatura.

Aquestes dues extraccions variant el temps i temperatura, no són suficients per a extreure totalment els elements Fe i Al. Es veu un important augment de la concentració d'ambdós elements en augmentar el temps i la temperatura.

Veient aquests resultats hom va recórrer a tècniques

d'escalfament més dràstiques: es van bullir les mostres durant diferents temps i es van alternar amb el bany ultrasònic.

El procediment va ser el mateix que l'indicat abans.

A les taules V i VI podem veure els resultats obtinguts escalfant les mostres durant:

- 1.- 15 minuts a ebullició i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires B,E i H)
- 2.- 30 minuts a ebullició i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires C,F i I)
- 3.- 60 minuts a ebullició i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires D,G i J)

Continua havent-hi un augment de la concentració per a l'Al quan el temps d'ebullició augmenta.

La següent variació es va fer augmentant el temps d'ebullició (taules VII i VIII):

- 1.- 60 minuts a ebullició
(tires B,E i H)
- 2.- 60 minuts a ebullició i 15 minuts al bany ultrasònic
(tires C,F i I)
- 3.- 150 minuts a ebullició
(tires D,G i J)

L'augment en la concentració de l'Al ja no és important i els valors obtinguts són molt semblants, tant si s'utilitza el bany ultrasònic com si no.

Finalment, es va comparar aquest mètode amb el mètode NIOSH, que consisteix a extreure els metalls amb àcid nítric concentrat durant quatre hores d'ebullició (taules IX i X):

- 1.- 4 hores d'ebullició amb àcid nítric
(tires B, E i H)
- 2.- 4 hores d'ebullició amb la concentració
d'àcids inicial (tires C, F i I)
- 3.- 2 hores d'ebullició amb la concentració
d'àcids inicial (tires D, G i J)

Ara les diferències no són significatives i el mètode NIOSH es pot comparar amb l'ebullició de la mostra durant dues hores amb àcid nítric 2.6 mol.dm^{-3} i àcid clorhídric 0.9 mol.dm^{-3} .

Cal assenyalar que els filtres de membrana quedaven totalment dissolts en l'àcid i només quedava una petita quantitat de residu negre a causa del carbó que contenen les mostres.

Així doncs, es van determinar els elements a les mostres utilitzant 20 ml de solució que contenen 2.6 mol.dm^{-3} d'àcid nítric i 0.9 mol.dm^{-3} d'àcid clorhídric, bullint durant 2 hores en una placa calefactora, evaporant gairebé fins a la sequedat i afegint 5 ml més de la solució d'àcids.

Hom va utilitzar el mateix tractament per al filtre blanc.

A la taula XI es mostren els valors mitjans de la concentració d'elements en el filtre blanc.

TAULA I

Concentració en ppm dels elements estudiats, variant el temps d'exposició al bany ultrasònic

tira	temps	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
13-B	5	0.74	0.88	0.07	0.17	1.18	0.09	12.03	0.71
13-E	5	0.66	0.89	0.05	0.17	1.15	0.09	12.64	0.71
13-H	5	0.72	0.81	0.04	0.16	1.13	0.08	11.52	0.70
13-C	15	0.78	0.86	0.04	0.18	1.36	0.09	12.88	0.76
13-F	15	0.75	0.78	0.03	0.17	1.30	0.08	12.52	0.73
13-I	15	0.80	0.91	0.05	0.18	1.36	0.09	12.72	0.76
13-D	30	0.81	0.91	0.05	0.19	1.70	0.09	12.70	0.87
13-G	30	0.74	0.81	0.05	0.17	1.58	0.08	11.56	0.80
13-J	30	0.86	0.91	0.05	0.19	1.84	0.10	12.35	0.86

TAULA II

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=9)	7.2	5.5	21.6	5.4	17.0	7.2	3.9	7.9

TAULA III

Concentració en ppm dels elements estudiats, variant la temperatura de l'aigua del bany ultrasònic.

tira	temp.	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
14-B	25°	0.39	0.66	0.04	0.09	0.96	0.07	10.62	0.57
14-E	25°	0.44	0.68	0.04	0.10	0.96	0.07	10.74	0.55
14-H	25°	0.45	0.66	0.04	0.09	1.00	0.07	10.80	0.58
14-C	45°	0.45	0.71	0.04	0.11	1.42	0.08	10.99	0.75
14-F	45°	0.44	0.65	0.04	0.11	1.29	0.07	10.08	0.74
14-I	45°	0.44	0.70	0.04	0.12	1.37	0.08	11.05	0.76
14-D	62°	0.48	0.73	0.05	0.12	1.73	0.08	10.66	0.88
14-G	62°	0.44	0.69	0.04	0.12	1.64	0.07	9.81	0.83
14-J	62°	0.46	0.75	0.04	0.13	1.82	0.08	11.12	1.00

TAULA IV

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=9)	5.1	4.6	7.6	12.1	23.1	6.7	3.9	19.4

TAULA V

Concentració en ppm dels elements estudiats, variant el temps d'ebullició de les mostres i sotmetent-les 15 minuts al bany ultrasònic .

tira	temps	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
23-B	15	1.34	0.93	0.07	0.15	4.01	0.10	14.13	1.87
23-E	15	1.07	0.89	0.09	0.14	3.79	0.09	13.57	1.68
23-H	15	1.17	0.98	0.08	0.18	*	0.10	*	2.38
23-C	30	1.04	0.87	0.08	0.15	4.07	0.09	14.25	1.96
23-F	30	1.08	0.91	0.08	0.16	4.34	0.10	15.31	1.99
23-I	30	1.11	0.96	0.08	0.17	4.72	0.10	15.98	2.23
23-D	60	1.16	0.96	0.08	0.17	4.66	0.10	15.89	2.76
23-G	60	1.18	0.99	0.08	0.17	4.79	0.11	15.76	2.71
23-J	60	1.05	0.92	0.08	0.15	4.09	0.10	13.87	2.32

* Valors anormalment alts

TAULA VI

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=9)	7.8	4.1	5.9	7.8	8.2	5.7	6.2	15.8

TAULA VII

Concentració en ppm dels elements estudiats, variant el temps d'ebullició de les mostres.

tira	métode	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
21-B	1	1.24	1.11	0.07	0.18	4.49	0.09	16.39	2.35
21-E	1	1.22	1.10	0.07	0.18	4.19	0.09	15.72	2.21
21-H	1	1.34	1.19	0.07	0.19	4.81	0.09	17.52	2.42
21-C	2	1.31	1.16	0.07	0.20	5.01	0.09	18.19	2.54
21-F	2	*	1.05	0.06	0.18	3.97	0.08	*	2.10
21-I	2	1.31	1.19	0.07	0.19	4.73	0.09	17.32	2.42
21-D	3	1.32	1.22	0.07	0.20	4.92	0.09	17.24	3.05
21-G	3	1.18	1.08	0.06	0.18	4.33	0.09	15.73	2.57
21-J	3	1.22	1.12	0.07	0.18	4.45	0.09	15.83	2.59

* Valors anormalment alts

TAULA VIII

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=9)	4.4	4.7	6.1	4.4	7.2	3.5	5.3	10.3

TAULA IX

Concentració en ppm dels elements estudiats, variant el temps d'ebullició i la concentració d'àcids.

tira	métode	ZN	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
25-B	1	0.59	0.84	0.07	0.14	3.41	0.13	11.49	2.23
25-E	1	0.60	0.86	0.07	0.13	3.11	0.12	10.36	1.99
25-H	1 *								
25-C	2	0.67	0.86	0.07	0.14	3.48	0.13	11.46	2.50
25-F	2	0.71	0.86	0.07	0.14	3.15	0.12	10.69	2.14
25-I	2	0.65	0.94	0.08	0.16	3.82	0.14	12.63	2.56
25-D	3	0.56	0.79	0.07	0.14	3.26	0.13	10.97	2.03
25-G	3	0.58	0.82	0.07	0.14	3.13	0.12	10.86	1.96
25-J	3	0.78	0.89	0.08	0.16	3.55	0.14	11.64	2.33

* Tira perduda

TAULA X

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=8)	10.9	4.9	6.0	6.9	6.9	6.1	5.9	9.7

TAULA XI Concentració en ppb dels elements, estudiats al filtre blanc.

Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
90	20	15	2	100	4	500	60

2.3.- HOMOGENEÏTAT DELS FILTRES

ANIONS AL FILTRE

Finalment, es va fer un estudi de l'homogeneïtat del filtre, per tal de veure si la distribució d'elements era uniforme en tota la seva superfície. Aquest estudi de l'homogeneïtat es va fer tant per als filtres rectangulars de membrana (20x25) com per als rodons de fibra de vidre (15 cm de diàmetre).

Els filtres rectangulars es van estudiar dividint-los en 11 tires de 2x20 cm cada una i els rodons, en 8 seccions de 45° cada una.

Es va calcular la desviació estàndard relativa per a cada anió.

Aquesta desviació estàndard relativa tenia en compte l'error comès durant la manipulació del filtre (tallar, extreure, filtrar, portada a volum fix) i l'error del mètode analític.

Filtres de membrana rectangulars (20x25 cm)

La determinació es va fer amb dos filtres de cada un dels quals es van analitzar 10 tires. (taules I, II, III i IV)

Veient aquests resultats, podem dir que la distribució

dels anions al filtre de membrana rectangular és bastant uniforme i, per tant, el fet d'agafar una tira per fer l'anàlisi és prou representativa del contingut total d'anions al filtre.

També val a dir que l'error és menor del 5%, cosa que ens mostra la bona precisió del mètode.

Filtres de fibra de vidre rodons (15 cm de diàmetre)

La determinació es va fer amb dos filtres de cada un dels quals es va analitzar les 8 seccions en què s'havien dividit. (taules V, VI, VII i VIII)

El filtre núm.99 és bastant homogeni, però el filtre núm.98 presenta un augment de la concentració cap a un costat. Per evitar això, es podrà dividir el filtre en 16 parts i agafar 4 tires oposades entre si. D'aquesta manera es minimitza l'error comès en agafar un tros de filtre com a representatiu del total.

TAULA I

Concentració en ppm dels anions estudiats en un filtre de membrana per a veure la seva homogeneïtat.

tira	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1-A	2.33	0.24	7.84	12.98
1-B	2.27	*	7.98	13.39
1-C	2.30	0.23	8.25	12.88
1-D	2.30	0.22	7.89	12.27
1-E	2.31	0.23	8.24	12.93
1-F	2.60	0.23	8.61	13.08
1-G	2.24	0.23	8.34	13.49
1-H	2.34	0.24	8.42	14.10
1-I	2.19	0.22	8.26	13.39
1-J	2.12	0.23	8.05	12.93

* Valor anormalment baix

TAULA II

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=10)	5.2	2.9	2.8	3.5

TAULA III

Concentració en ppm dels anions estudiats en un filtre de membrana per a veure la seva homogeneïtat.

tira	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
7-A	4.06	0.19	8.02	19.09
7-B	4.15	0.19	7.86	18.88
7-C	4.22	0.19	7.76	17.94
7-D	4.33	0.19	7.72	17.99
7-E	4.26	0.19	7.78	18.17
7-F	4.22	0.20	7.75	17.87
7-G	4.30	0.20	7.86	18.74
7-H	3.97	0.19	7.50	17.82
7-I	4.01	0.19	7.43	18.05
7-J	4.29	0.20	8.13	19.36

TAULA IV

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
%RSD (n=10)	2.9	2.4	2.6	2.9

TAULA V

Concentració en ppm dels anions estudiats en un filtre de fibra de vidre per a veure la seva homogeneïtat.

secció	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
98-A	3.64	0.12	5.04	55.86
98-B	3.11	0.12	4.76	52.64
98-C	2.39	0.11	3.02	49.43
98-D	2.05	0.09	3.26	49.57
98-E	2.09	0.11	2.73	45.32
98-F	2.32	0.11	2.68	46.04
98-G	2.27	0.09	2.56	45.86
98-H	2.50	0.11	4.03	46.21

TAULA VI

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ZRSD (n=8)	20.2	10.1	26.0	7.3

TAULA VII

Concentració en ppm dels anions estudiats en un filtre de fibra de vidre per a veure la seva homogeneïtat.

secció	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
99-A	1.98	0.18	5.72
99-B	1.70	0.18	5.01
99-C	1.70	0.18	4.70
99-D	1.59	0.18	4.92
99-E	1.59	0.21	5.08
99-F	1.82	0.21	5.27
99-G	1.82	0.20	5.57
99-H	1.93	0.19	5.45

TAULA VIII

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
ZRSD (n=8)	7.7	6.6	6.3

METALLS AL FILTRE

Tal com es va fer amb els anions inorgànics, també es va estudiar la distribució dels elements: Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca i Al al filtre.

Hom analitzà 10 i 11 tires de cada un dels dos filtres respectivament, i es va calcular la desviació estàndard relativa. (taules I, II, III i IV).

La distribució dels elements estudiats és bastant uniforme i una tira és representativa del total del filtre.

Malgrat això, hom pot apreciar en el filtre núm.63, una petita disminució de la concentració d'elements al centre del filtre i un augment cap a ambdós extrems.

Una bona manera de resoldre aquest problema seria fer la mitjana de tres tires alternades, tal i com es va fer a l'optimització de l'extracció.

TAULA I

Concentració en ppm dels elements estudiats en un filtre de membrana per a veure la seva homogeneïtat.

tira	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
4-A	1.18	1.49	0.07	0.24	2.11	0.14	27.93	1.62
4-B	1.20	1.52	0.07	0.26	2.31	0.15	28.22	1.69
4-C	1.20	1.53	0.07	0.25	2.40	0.15	27.45	1.67
4-D	1.18	1.55	0.07	0.26	2.39	0.15	28.32	1.74
4-E	1.22	1.54	0.08	0.27	2.58	0.15	28.87	1.87
4-F	1.05	1.42	0.07	0.24	2.25	0.14	25.41	1.58
4-G	1.08	1.47	0.08	0.26	2.39	0.15	26.68	1.70
4-H	1.09	1.50	0.07	0.26	2.47	0.15	26.80	1.75
4-I	1.15	1.56	0.08	0.29	2.73	0.16	28.43	1.89
4-J	1.11	1.54	0.08	0.28	2.64	0.15	27.15	1.85

TAULA II

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=10)	4.9	2.7	6.6	5.8	7.3	3.6	3.6	5.8

TAULA III

Concentració en ppm dels elements estudiats en un filtre de membrana per a veure la seva homogeneïtat.

tira	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
63-A	3.32	2.48	0.14	0.20	8.46	0.35	29.59	4.57
63-B	3.33	2.55	0.14	0.20	8.23	0.34	29.14	4.26
63-C	3.39	2.54	0.14	0.20	8.25	0.35	29.22	4.39
63-D	3.32	2.47	0.15	0.20	8.05	0.35	28.77	4.55
63-E	3.23	2.36	0.14	0.18	7.74	0.33	26.80	4.02
63-F	3.14	2.28	0.14	0.18	7.58	0.33	26.86	4.28
63-G	3.24	2.33	0.14	0.18	7.48	0.32	25.98	4.07
63-H	3.36	2.40	0.14	0.19	7.65	0.33	26.52	4.02
63-I	3.50	2.56	0.14	0.21	8.29	0.35	28.42	4.58
63-J	3.60	2.53	0.15	0.20	8.31	0.34	28.41	4.40
63-K	3.57	2.63	0.15	0.22	8.57	0.35	29.03	4.52

TAULA IV

Desviació estàndard relativa per a cada element, segons les dades de la taula anterior.

	Zn	Pb	Ni	Mn	Fe	V	Ca	Al
ZRSD (n=11)	4.1	4.3	3.1	6.2	4.5	3.1	4.3	4.8

2.4.- ANALISI DE MOSTRES DE SANT ADRIA DE BESOS

INTRODUCCIO

Després de l'optimització dels mètodes de captació de partícules, l'extracció de les partícules del filtre i l'anàlisi, hom va procedir a la determinació dels elements: Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca, Al; i dels anions: Cl^- , Br^- , NO_3^- i SO_4^{2-} en mostres de partícules totals en suspensió.

Es van analitzar un total de 41 filtres de membrana Millipore exposats durant 24 hores al terrat de l'escola Pompeu Fabra de Sant Adrià de Besòs. Aquestes mostres van ser captades durant el període: juny de 1986 a abril de 1987. Corresponen a vuit setmanes senceres (de dilluns a diumenge).

Les dates de presa de mostres són:

16, 17, 18, 19, 20, 21 i 22 de juny de 1986

14, 15, 16, 17, 18, 19 i 20 de juliol de 1986

29 i 30 de setembre, 1, 2, 3, 4, i 5 d'octubre de 1986

17, 18, 19, 20, 21, 22 i 23 de novembre de 1986

15, 16, 17, 18, 19, 20 i 21 de desembre de 1986

19, 20, 21, 22, 23, 24 i 25 de gener de 1987

9, 10, 11, 12, 13, 14 i 15 de març de 1987

6, 7, 8, 9, 10, 11 i 12 d'abril de 1987

Els filtres eren canviats al matí, cada 24 hores, llevat



del diumenge. Per tant hi havia sis mostres cada setmana, una d'elles corresponent al total de dissabte i diumenge.

METODOLOGIA

Presa de mostres

La captació de partícules es va realitzar en un captador d'alt volum Sierra Misco durant les sis primeres setmanes. Una avaria del captador ens va obligar a canviar-lo per un Andersen, amb el qual es va realitzar la presa de mostres de les dues últimes setmanes.

Els filtres utilitzats eren de membrana Millipore de 20x25 cm.

Paral·lelament es va instal·lar un captador d'alt volum MCV amb filtres de fibra de vidre Whatman GFA, per tal de conèixer la quantitat de partícules totals en suspensió durant els dies de presa de mostres.

Durant l'última setmana de presa de mostres, no es van obtenir resultats de partícules totals en suspensió a causa d'una avaria del captador d'alt volum MCV.

Extracció de les partícules del filtre

Per tal d'analitzar els elements Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca i Al, la sistemàtica d'extracció va ser la següent:

- tallar una tira del filtre de 2x20 cm
- ebullició durant dues hores amb 20 ml d'àcid nítric 2.6 mol.dm^{-3} i àcid clorhídric 0.9 mol.dm^{-3} en una placa calefactora. Amb aquest tractament el filtre quedava totalment dissolt i només hi havia un petit residu de partícules de carbó.
- evaporació gairebé fins a la sequedat
- addició de 5 ml de la mateixa barreja d'àcids utilitzada per a l'extracció i de 10 ml d'aigua.
- filtració a través d'un filtre de cel.lulosa 55 banda negra, per tal de separar les partícules de carbó
- enrasament a 50 ml amb aigua

Després d'això la mostra quedava a punt per a fer l'anàlisi.

Per tal d'analitzar els anions Cl^- , Br^- , NO_3^- i SO_4^{2-} , la sistemàtica d'extracció va ser la següent:

- tallar una tira del filtre de 2x20 cm
- ebullició durant mitja hora amb 20 ml d'aigua en una placa calefactora.
- decantació de la solució del filtre, tot rentant-lo amb aigua.
- enrasament a 50 ml amb l'aigua del rentatge del filtre
- microfiltració de 2 o 3 ml de la solució a través

d'un filtre Millipore de 0.45 μm de porus i 13 mm de diàmetre.

Després de la microfiltració, la mostra ja era a punt per a la injecció al cromatògraf.

Anàlisi dels anions

Les condicions experimentals per a l'anàlisi dels anions clorur, bromur i nitrat han estat les següents:

- columna: Vydac 302- IC (25 cm)
- eluent: àcid metà-sulfònic 0.02 mol.dm³
pH=4.2 amb hidròxid sòdic
- detector: ultraviolat
- longitud d'ona: 190 nm
- flux: 2 ml/min
- volum d'injecció: 100 μl

i per al sulfat:

- columna: Vydac 302- IC (25 cm)
- eluent: biftalat potàssic 0.008 mol.dm⁻³
pH=5.0 amb hidròxid sòdic
- detector: ultraviolat
- longitud d'ona: 280 nm

- flux: 2 ml/min
- volum d'injecció: 100 µl

Les anàlisis dels anions clorur, bromur, nitrat i sulfat es van realitzar en grups de sis, corresponents a cada una de les setmanes de presa de mostres. Per a cada bloc de sis mostres, es va analitzar el blanc corresponent, manipulat de la mateixa manera que les mostres.

Cada dia es preparaven les rectes de calibrat amb cinc patrons de concentracions diferents per a cada un dels elements.

Les concentracions dels patrons eren en ppm:

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Cl ⁻	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0
Br ⁻	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0
NO ₃ ⁻	2.0	6.0	10.0	16.0	20.0
SO ₄ ²⁻	4.0	12.0	20.0	32.0	40.0

Les concentracions de les mostres es trobaven dins d'aquesta recta de calibrat.

Cada patró i cada mostra eren injectats tres vegades i, entre cada sis o set mostres, s'injectava el patró P-3 per tal de veure la variació de la precisió.

Anàlisi dels metalls

Les condicions experimentals per a l'anàlisi dels elements Zn, Pb, Ni, Mn, Fe, V, Ca i Al per espectroscòpia d'emissió de plasma han estat les següents:

- Torxa: desmuntable amb 2mm de diàmetre intern
tub injector d'alúmina
- Potència: 1.00 Kw
- Gas extern: 20 l/min
- Gas portador: 0.53 l/min
- Gas de recobriment: 0.2 l/min
- Velocitat d'aspiració de la mostra: 1.5 ml/min
- Monocromador: longitud focal d'1 m
amplària de l'esclatxa d'entrada
i sortida: 40µm

	longitud d'ona	temps d'integració	atenuació
	nm	ms	
Zn:	213.856	400	49
Pb:	220.353	800	59
Ni:	231.604	800	63
Mn:	257.610	400	53
Fe:	259.940	400	48
V :	290.882	500	57
Ca:	317.933	400	40
Al:	396.152	400	52

Com per al cas dels anions, les anàlisis es realitzaven en grups de sis mostres corresponents a cada una de les setmanes de presa de mostres.

Les rectes de calibrat es feien cada dia i consistien en un blanc, que contenia només la concentració d'àcids que era necessària per a fer l'extracció de les partícules del filtre, i tres patrons de concentracions diferents per a cada un dels elements amb la mateixa quantitat d'àcid que el blanc i les mostres.

Les concentracions d'elements utilitzades als patrons són en ppm:

	blanc	P-1	P-2	P-3
Zn	0	0.50	5.00	10.00
Pb	0	0.50	5.00	10.00
Ni	0	0.05	0.50	1.00
Mn	0	0.05	0.50	1.00
Fe	0	0.50	5.00	10.00
V	0	0.05	0.50	1.00
Ca	0	2.50	25.00	50.00
Al	0	0.50	5.00	10.00

Les concentracions de les mostres es trobaven dins d'aquestes rectes de calibrat.

L'aparell donava tres lectures d'intensitat per a cada una de les mostres aspirades, de les quals es feia la

mitjana. Entre cada cinc o sis mostres es tornava a passar el patró P-2 per veure la variació de la precisió.

Per a determinar aquests elements conjuntament, es van fer dos grups de quatre elements cadascun segons les seves longituds d'ona.

1r. grup: Zn, Pb, Ni, Mn

2n. grup: Fe, V, Ca, Al

D'aquesta manera es podien determinar conjuntament quatre dels elements.

RESULTATS I DISCUSIO

A les taules I-VIII hom presenta els resultats obtinguts a l'anàlisi dels anions i metalls durant les vuit setmanes de presa de mostres. Els resultats són presentats en forma de matriu de dades, on les fileres són els elements analitzats i les columnes són els dies de la setmana de dilluns a diumenge. Les columnes venen representades pel dia corresponent al mes i any indicat a la capçalera de la matriu. L'última columna representa la mitjana del dissabte i diumenge, ja que les mostres eren captades durant 48 hores. Els valors són ng/m^3 . A la taula IX hom presenta els resultats de la massa total en $\mu\text{g/m}^3$.

Cal fer esment que la matriu IV ha estat obtinguda fent la mitjana de tres anàlisis diferents, partint de tres tires de la mateixa mostra. Les matrius II i III són les mitjanes de dues anàlisis de dues tires diferents. Les diferències obtingudes són semblants a les que s'han trobat en estudiar l'homogeneïtat del filtre. Per això, la resta de matrius ha estat calculada analitzant una sola tira del filtre, i considerant que l'error possible és com el que s'ha trobat en estudiar la homogeneïtat del filtre.

A la taula X hi ha la matriu corresponent a les mitjanes obtingudes durant tot l'estudi que inclou les vuit setmanes. Entre parèntesi hi ha les desviacions estàndard per a cada metall i anió referent al total de valors trobats cada setmana. (Figures 2.4.1, 2.4.2, 2.4.3 i 2.4.4)

Veient els gràfics, hom pot observar que alguns dels components, com són el V i Ni, presenten un augment de la seva concentració durant els mesos d'hivern. També s'observen algunes correlacions entre els components, com per exemple entre Ni i V, Pb i Br, i sulfat i nitrat. Però això serà discutit al tractar les dades amb l'anàlisi factorial.

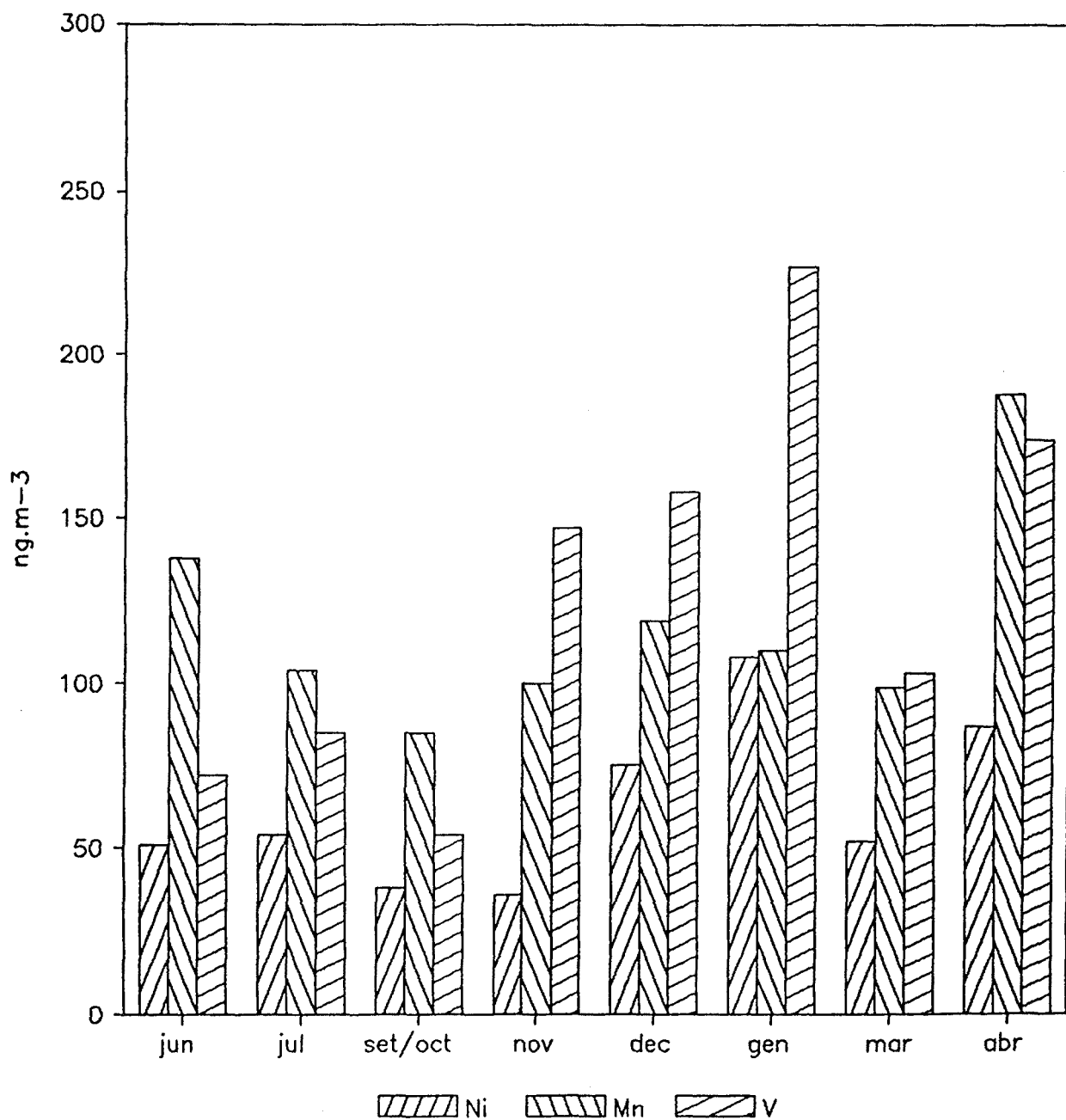


Figura 2.4.1

Mitjanes setmanals de les concentracions de Ni, Mn i V durant els mesos de presa de mostres

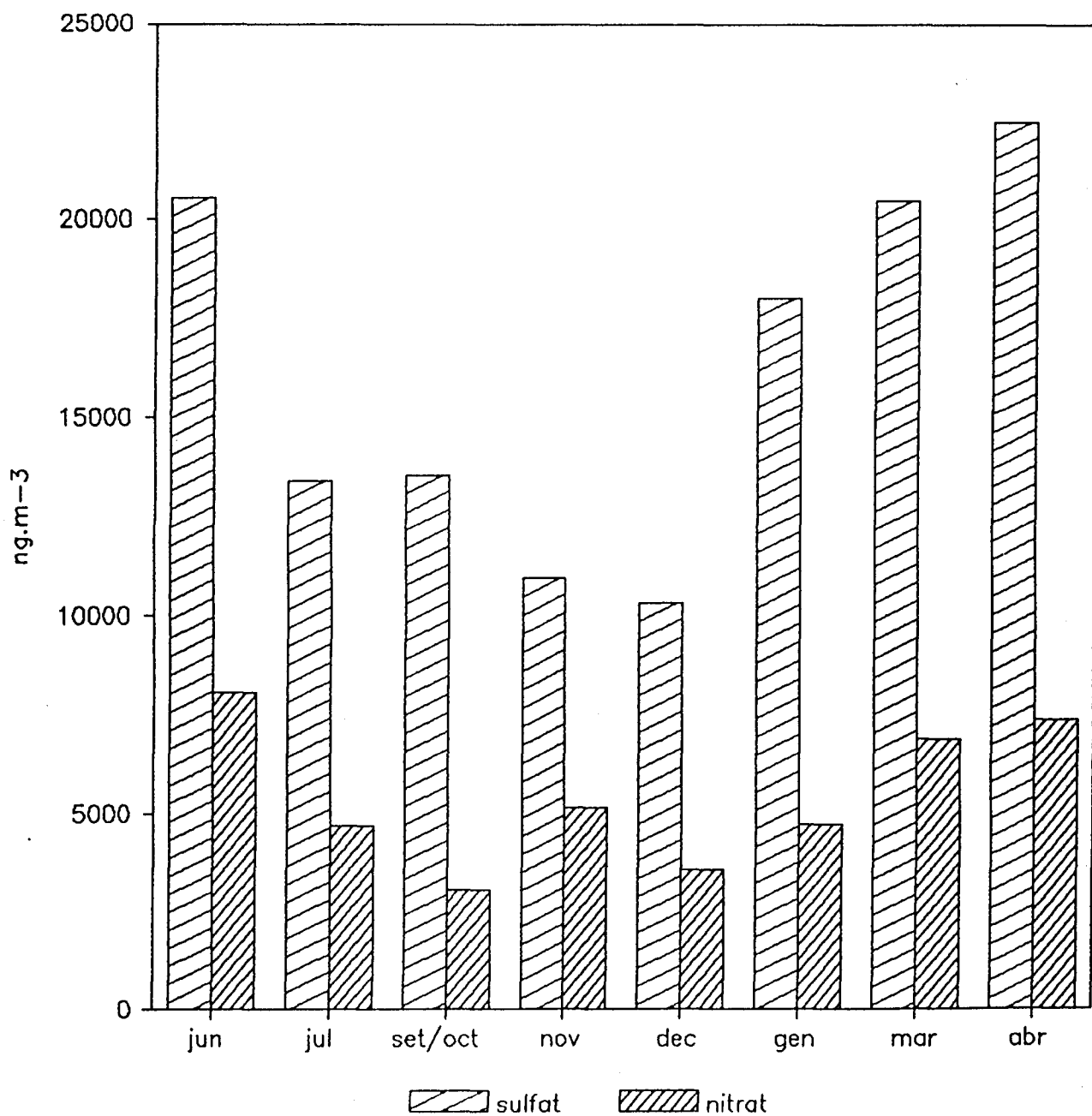


Figura 2.4.2

Mitjanes setmanals de les concentracions de SO_4^{2-} i NO_3^- durant els mesos de presa de mostres

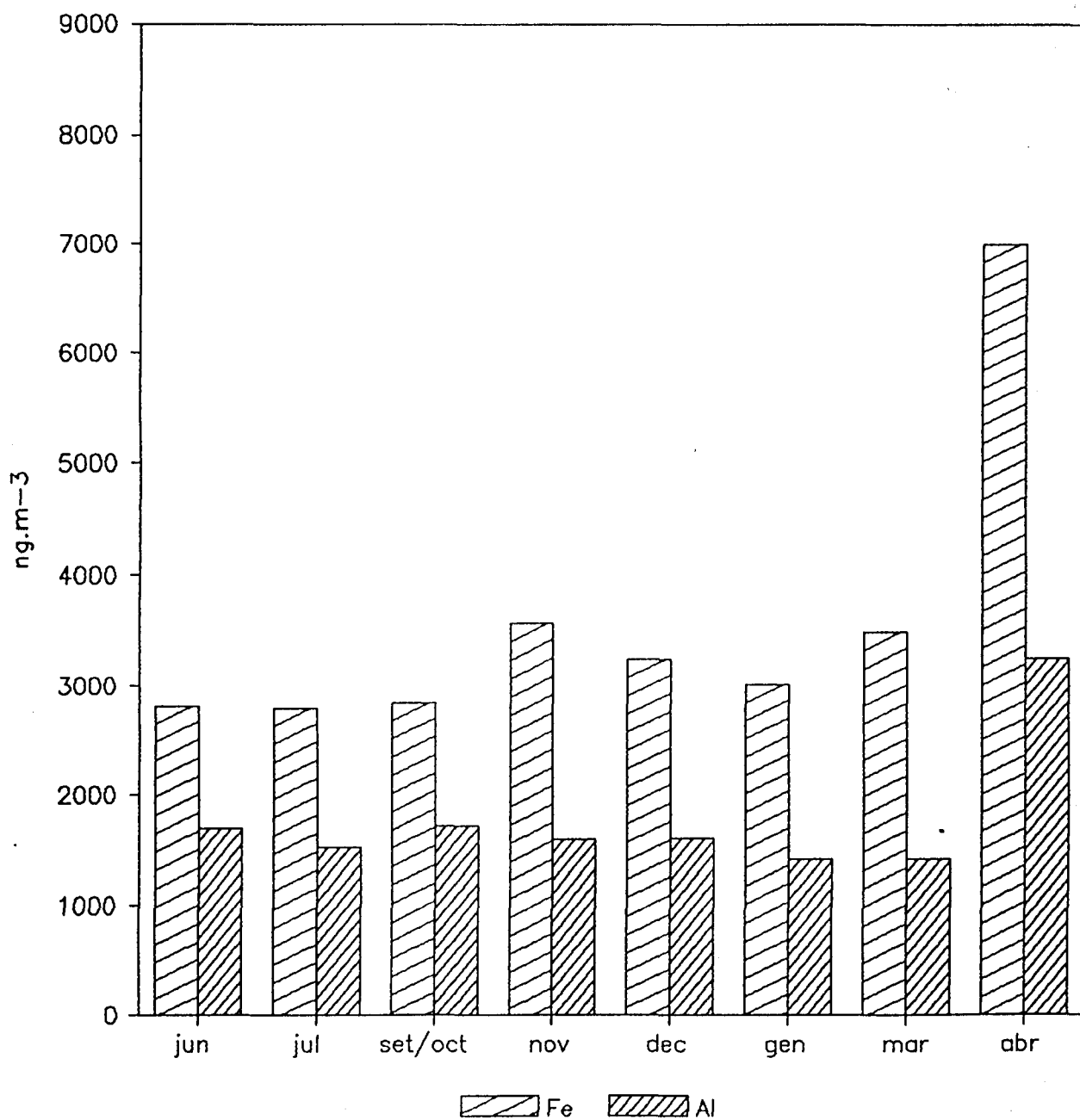


Figura 2.4.3

Mitjanes setmanals de les concentracions de Fe i Al durant els mesos de presa de mostres

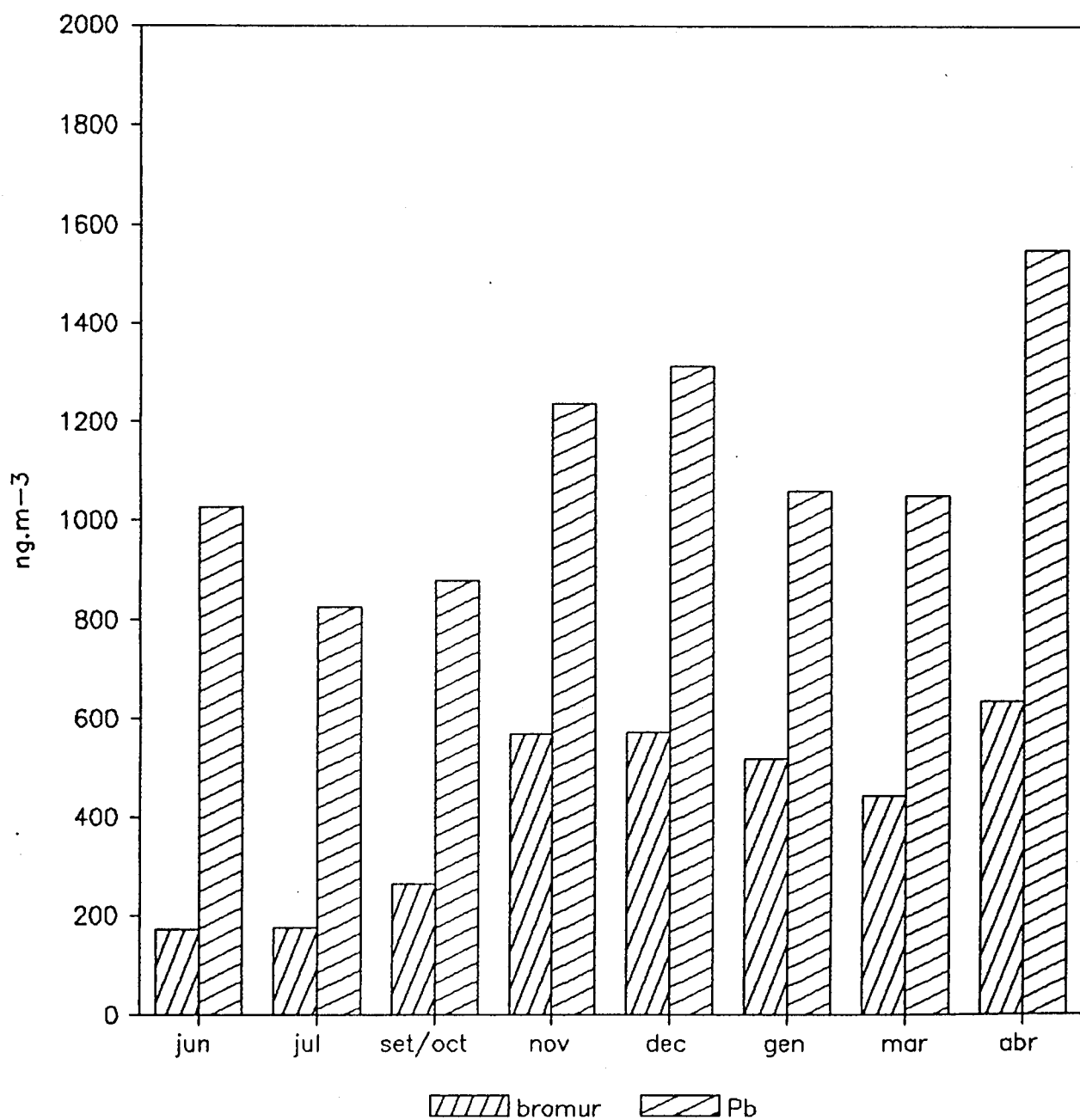


Figura 2.4.4

Mitjanes setmanals de les concentracions de Br⁻ i Pb durant els mesos de presa de mostres.

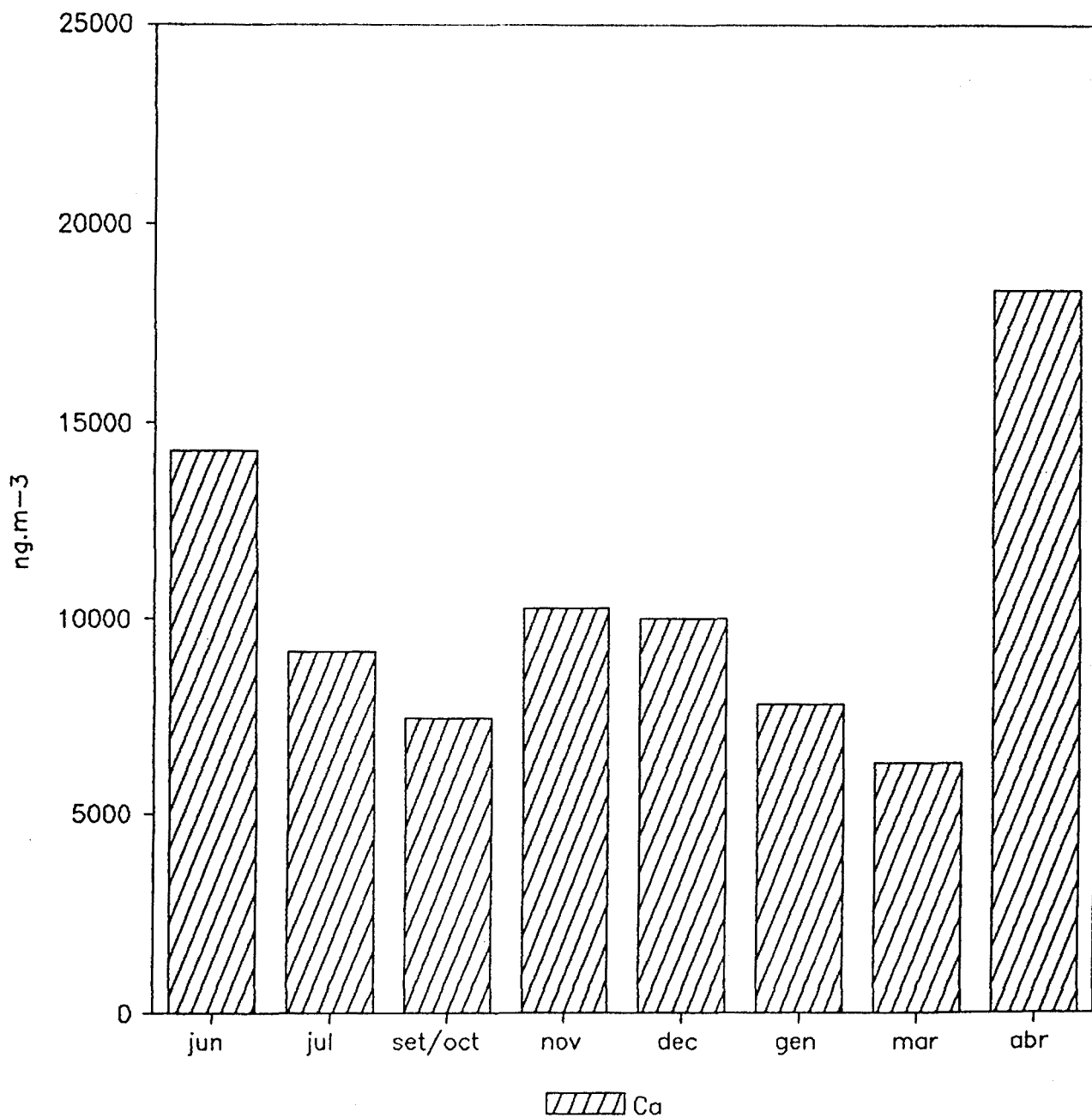


Figura 2.4.5

Mitjanes setmanals de la concentració de Ca durant els mesos de presa de mostres.

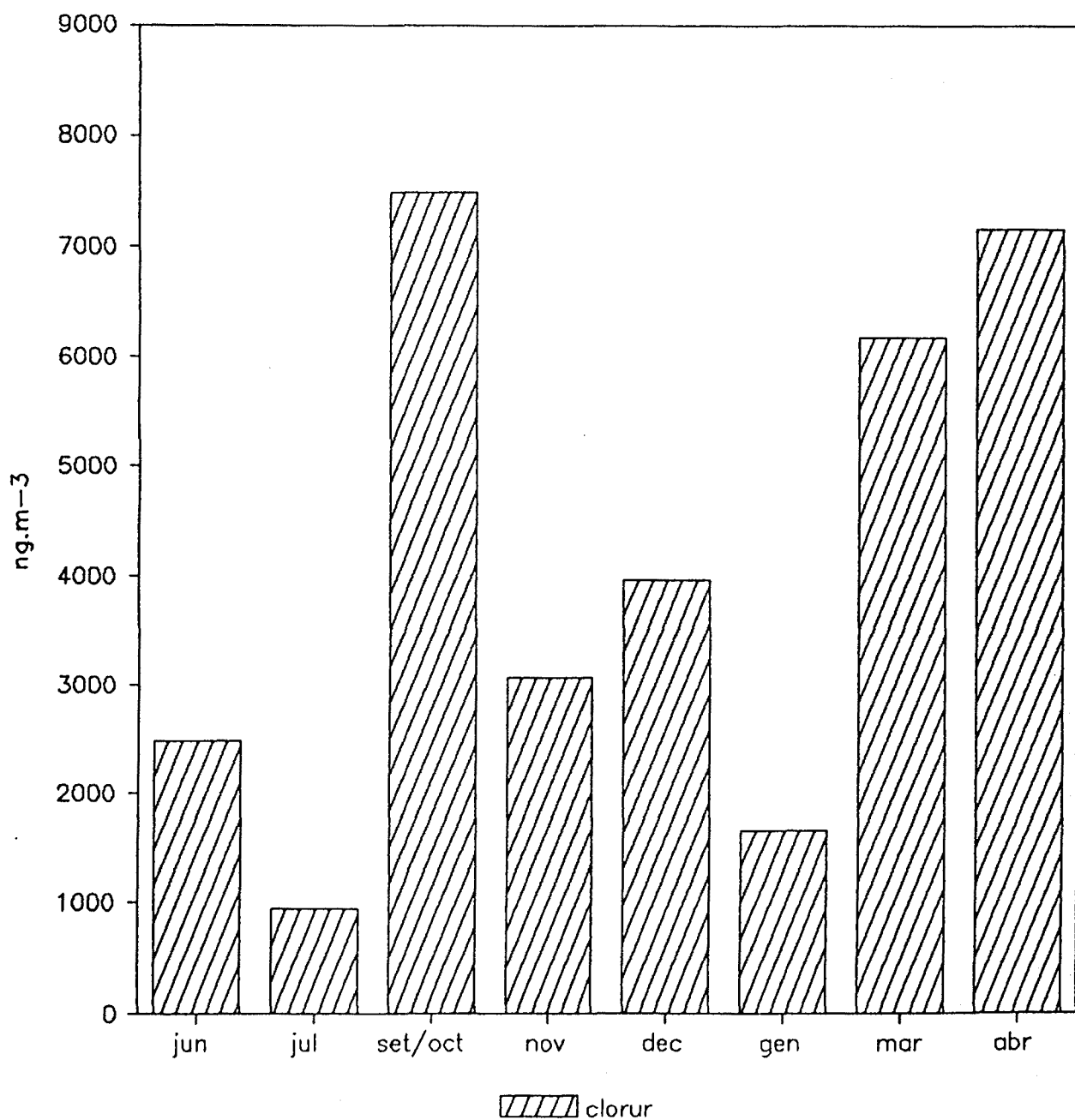


Figura 2.4.6

Mitjanes setmanals de la concentració de clorur durant els mesos de presa de mostres.

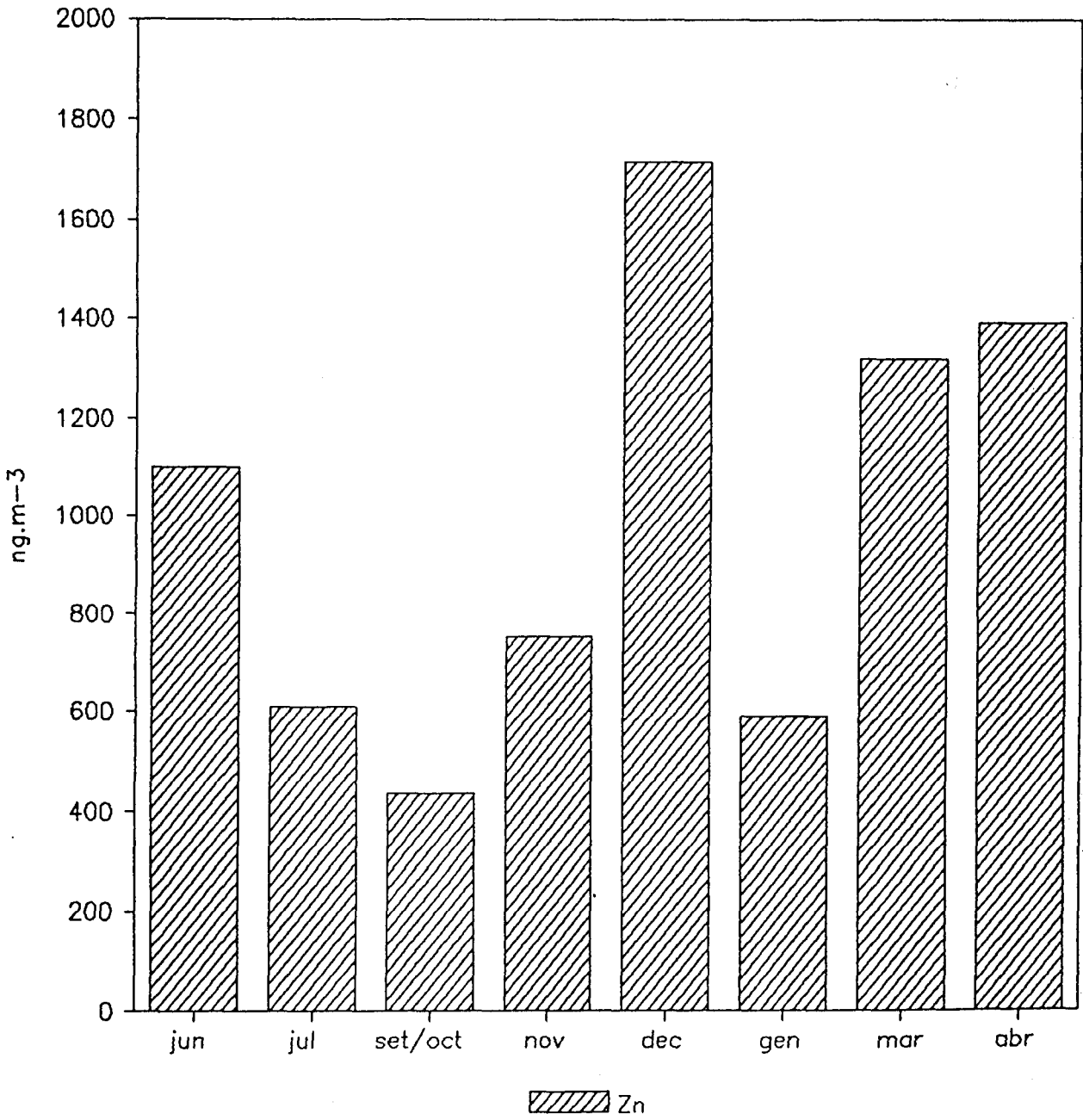


Figura 2.4.7

Mitjanes setmanals de la concentració de Zn durant els mesos de presa de mostres.

TAULA I.

Juny 1986

Concentració en ng/m³ dels components de l'aerosol analitzats

	dies					
	6	7	8	9	10	11/12
Zn	1093	1444	1220	1513	962	364
Pb	957	1207	1154	1222	941	672
Ni	42	65	44	67	53	33
Mn	116	119	187	247	85	72
Fe	1913	2727	3804	4808	1977	1670
V	74	97	55	90	74	44
Ca	12445	15412	18031	24087	7980	7803
Al	1324	1908	2067	2825	1120	942
Cl ⁻	2891	4861	1594	3598	867	1086
Br ⁻	158	205	187	247	106	121
NO ₃ ⁻	10880	9441	9202	8059	4830	5979
SO ₄ ²⁻	18774	21685	17668	21341	21383	22295

TAULA II

Juliol 1986

Concentració en ng/m^3 dels components de l'aerosol
analitzats

	dies					
	14	15	16	17	18	19/20
Zn	764	659	596	390	974	266
Pb	776	715	918	807	1025	708
Ni	77	53	62	39	51	41
Mn	103	101	111	88	156	64
Fe	2574	2321	3228	3216	3836	1588
V	126	83	97	57	80	69
Ca	6760	7141	10501	15312	7364	7786
Al	1148	1380	1959	2164	1462	1034
Cl^-	1049	1149	501	712	705	1528
Br^-	142	135	289	156	146	183
NO_3^-	3411	3875	5310	6769	3572	5177
SO_4^{2-}	14845	13595	14083	12446	13157	12087

TAULA III

Setembre/octubre 1986

Concentracions en ng/m³ dels components de l'aerosol
analitzats

	dies					
	29	30	1	2	3	4/5
Zn	256	560	197	515	877	216
Pb	767	614	603	775	1254	1255
Ni	28	22	19	46	67	44
Mn	113	64	39	76	161	60
Fe	2747	2524	1682	2921	4104	3091
V	29	30	26	64	107	67
Ca	6668	6424	4980	7210	11335	7973
Al	1626	2021	1169	1099	2228	2170
Cl ⁻	1562	8831	19733	16671	5220	1301
Br ⁻	227	180	214	181	418	351
NO ₃ ⁻	3592	3484	1559	2134	3670	3828
SO ₄ ²⁻	11756	10145	7368	11043	18820	21889

TAULA IV

Novembre 1986

Concentració en ng/m^3 dels components de l'aerosol
analitzats

	dies					
	17	18	19	20	21	22/23
Zn	539	500	1473	618	1015	372
Pb	1279	979	986	1472	1442	1256
Ni	27	16	36	64	53	22
Mn	74	89	85	131	118	106
Fe	2846	3391	3686	4514	3905	3014
V	151	116	102	236	196	79
Ca	8680	10578	9226	14692	11032	7331
Al	1321	1448	1473	2347	1786	1171
Cl ⁻	2411	3359	3121	4973	2785	1774
Br ⁻	597	463	370	752	666	568
NO ₃ ⁻	2862	5392	3850	7639	7670	3571
SO ₄ ²⁻	9288	10478	10114	13116	15370	7037

TAULA V

Desembre 1986

Concentració en ng/m^3 dels components de l'aerosol
analitzats

	dies					
	15	16	17	18	19	20/21
Zn	2467	2277	3376	1063	649	461
Pb	1342	1638	1868	863	702	1564
Ni	84	131	95	35	39	69
Mn	136	195	167	58	61	100
Fe	3660	4567	4775	2239	1866	2281
V	184	291	186	50	69	171
Ca	9297	14330	16166	5912	5881	8256
Al	1543	2162	2547	1172	942	1216
Cl ⁻	2720	6224	5825	952	3422	4664
Br ⁻	513	673	704	323	347	874
NO ₃ ⁻	3123	3263	4886	3311	1801	5100
SO ₄ ²⁻	14430	17336	10327	5782	5044	8781

TAULA VI

Gener 1987

Concentració en ng/m^3 dels components de l'aerosol
analitzats

	dies				
	19	20	21	22	23/24/25
Zn	927	610	533	481	393
Pb	1170	1087	998	1079	946
Ni	125	158	81	114	61
Mn	137	136	79	123	75
Fe	3375	3806	2668	2437	2722
V	289	330	181	224	113
Ca	9973	9520	7409	6194	5920
Al	1741	1713	1382	1079	1124
Cl^-	3711	1421	1126	1341	664
Br^-	668	528	512	540	340
NO_3^-	6823	6242	6682	1352	2499
SO_4^{2-}	18191	22836	20588	14893	13663

TAULA VII

Març 1987

Concentració en ng/m^3 dels components de l'aerosol analitzats

	dies					
	9	10	11	12	13	14/15
Zn	549	3907	1114	788	1202	348
Pb	901	1373	989	797	862	1360
Ni	38	59	45	35	54	80
Mn	81	118	99	117	96	82
Fe	4496	2764	3861	2929	3451	3351
V	54	124	74	59	92	214
Ca	6706	8803	7041	8042	10863	10199
Al	1068	1209	1201	1302	1670	2019
Cl ⁻	4521	5564	3540	10150	6147	7112
Br ⁻	364	599	408	388	366	521
NO ₃ ⁻	6543	5251	3744	4090	7538	14221
SO ₄ ²⁻	18592	16491	13576	20190	24532	29325

TAULA VIII

Abril 1987

Concentració en ng/m³ dels components de l'aerosol analitzats

	dies				
	6	7	8/9	10	11/12
Zn	2020	2388	1406	549	592
Pb	2381	1435	1420	1432	1080
Ni	139	69	93	73	59
Mn	238	244	202	155	102
Fe	10674	7531	7228	5118	4435
V	283	110	159	175	142
Ca	29047	19990	19521	11547	11441
Al	4556	3395	3271	2515	2447
Cl ⁻	10794	6167	7181	5568	6089
Br ⁻	1144	531	520	504	478
NO ₃ ⁻	10052	9513	10704	9187	6422
SO ₄ ²⁻	30579	19854	27218	21050	13657

TAULA IX

Concentració en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de les partícules totals en suspensió.

juny	175	180	145	204	146	110
juliol	92	75	100	77	96	78
set/oct	*	*	*	*	163	140
novembre	163	142	122	200	181	151
desembre	159	242	224	125	162	164
gener	239	225	375	134	229	*
març	165	153	135	149	180	155
abril*						

* dades no obtingudes

(a) avaria del captador

TAULA X

Mitjana anual (desviacions estàndard) en ng/m^3 dels components de l'aerosol analitzats

	mesos			
	juny	juliol	setem/oct	novembre
Zn	1099 (379)	608 (233)	436 (243)	753 (379)
Pb	1025 (194)	825 (113)	878 (274)	1236 (195)
Ni	51 (12)	54 (13)	38 (17)	36 (17)
Mn	138 (61)	104 (28)	100 (40)	119 (20)
Fe	2816 (1139)	2794 (728)	2845 (721)	3559 (560)
V	72 (18)	85 (22)	54 (29)	147 (55)
Ca	14293 (5723)	9144 (3015)	7432 (1966)	10256 (2327)
Al	1698 (645)	1524 (409)	1719 (456)	1591 (386)
Cl ⁻	2483 (1439)	941 (342)	3070 (7088)	3968 (992)
Br ⁻	171 (48)	175 (53)	262 (90)	569 (125)
NO ₃ ⁻	8065 (2079)	4686 (1190)	3044 (869)	5164 (1916)
SO ₄ ²⁻	20524 (1689)	13369 (938)	13503 (5109)	10900 (2683)

mesos

	desembre	gener	març	abril
Zn	1715 (1063)	589 (183)	1318 (1195)	1391 (740)
Pb	1313 (408)	1056 (77)	1047 (233)	1550 (437)
Ni	75 (33)	108 (34)	52 (15)	87 (28)
Mn	119 (51)	110 (27)	99 (15)	188 (54)
Fe	3231 (1162)	3002 (509)	3475 (579)	6997 (2189)
V	158 (80)	227 (77)	103 (55)	174 (59)
Ca	9974 (3958)	7803 (1670)	6284 (4094)	18309 (6519)
Al	1597 (574)	1408 (280)	1411 (329)	3237 (763)
Cl ⁻	3968 (1825)	1653 (1062)	6172 (2111)	7160 (1891)
Br ⁻	572 (198)	518 (105)	441 (88)	635 (255)
NO ₃ ⁻	3581 (1123)	4720 (2318)	6898 (3529)	7376 (3459)
SO ₄ ²⁻	10283 (4414)	18034 (3423)	20451 (5194)	22472 (5913)