

LURRALDE
ANTOLAMENDI,
ETXEBIZITZA
ETA INGURUGIRO
SAILA

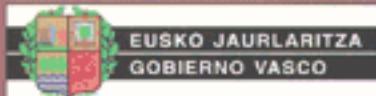
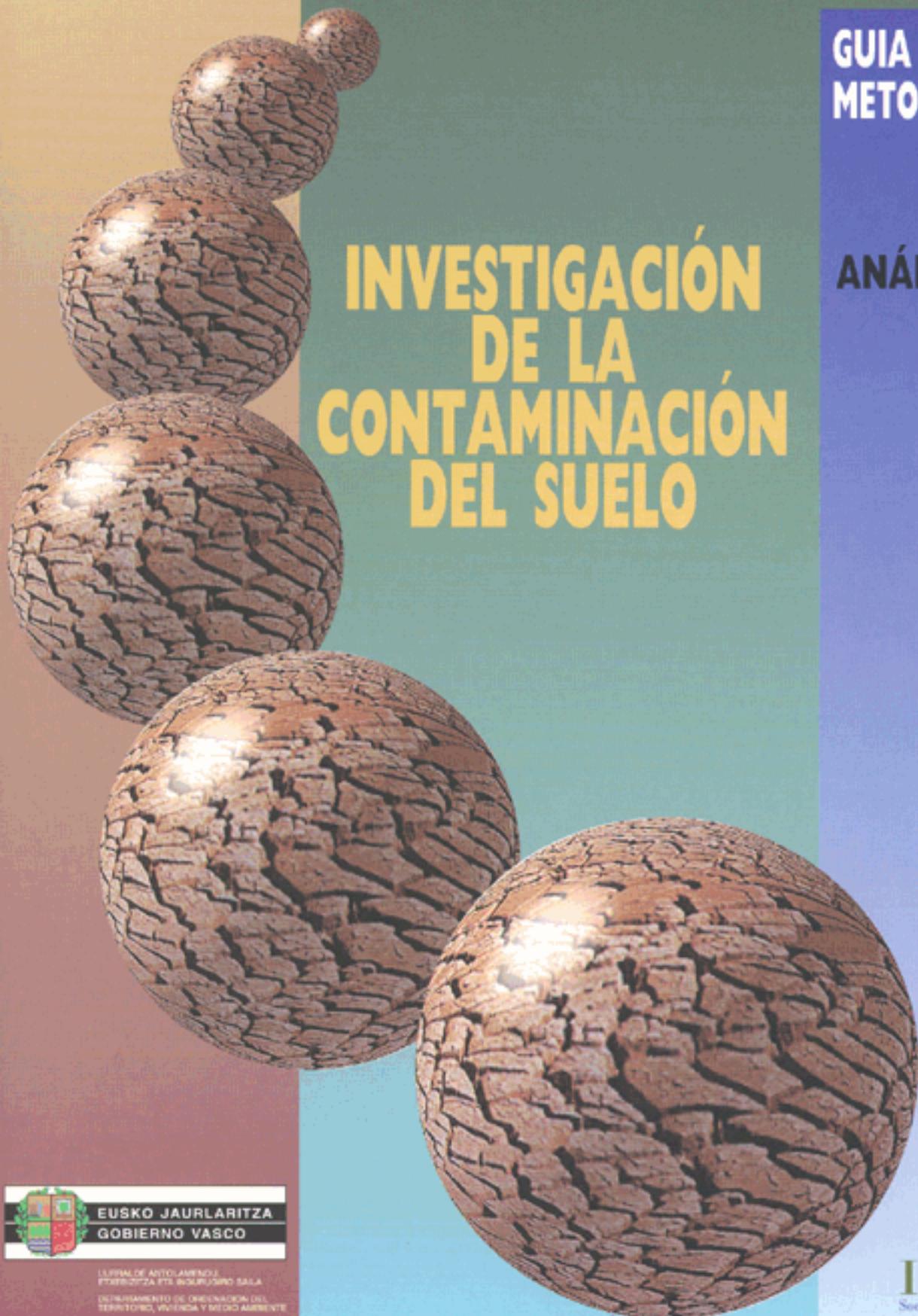
IHOBE
Sociedad Pública Gestión Ambiental

DEPARTAMENTO
DE ORDENACIÓN
DEL TERRITORIO,
VIVIENDA Y
MEDIO AMBIENTE

GUIA METODOLÓGICA

ANÁLISIS QUÍMICO

INVESTIGACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

LURRALDE ANTOLAMENDI
ETXEBIZITZA ETA INGURUGIRO SAILA
DEPARTAMENTO DE ORDENACIÓN DEL TERRITORIO, VIVIENDA Y MEDIO AMBIENTE

IHOBE
Sociedad Pública Gestión Ambiental

Eusko Jaurlaritzak lurzoru poluituen alorrean hamarkada honen hasieran abiarazi duen politika lehentasuneko da gaur egun, hiri-berreskurapenerako prozesu geldiezinean ari garen herri honetan. Zeren prozesu horrek segurtasun-bermeak eskatzen ditu, bai pertsonen osasunerako bai ingurugirorako, poluitzaile izan zitezkeen ihardueretarako erabiltzen ziren lurak laster batean erabilera sentikorretarako berreskuratzerakoan.

Politika honen diseinu eta garapenaren hasiera beretik argi izan genuen gidabide metodologikoak eta prozedurak prestatu behar zirela berez nahiko gai korapilotsua den lurzoruaren kalitatea aztertzeko eta ebalutzeko. Kezka horri erantzun nahian, gidaliburu metodologiko zenbait argitaratu dira eta azken urteotan frogaturik gelditu da aipatu eginkizunerako irizpide teknikoak bateratzeko ezin ukatuzko balioa izan dutela.

Horrezkerotik kokagune poluituen azterketa eta kudeaketan hartutako esperientziaz baliatu gara idatzi tekniko horiek aberasteko eta Euskal Autonomi Erki-degoaren beharretara eta lurozuaren poluzioaren ondoriozko arazoei modu eraginkorrean hultzeko diseinatu den estrategia globalera egokitzeo.

Bakoitzari jarritako helburuak betetzeko lanketa-maila nahikoa dutela uste izan den lehenagoko gidaliburuez gain, oraingoan idatzi berriak argitatu ditugu, batzuk aurrekoen garapenaren emaitza direnak eta beste batzuk orduan antz eman ez zitzaien premia zenbaiti erantzuteko sortuak. Eusko Jaurlaritzako Lurralde Antolamendu, Etxebizitza eta Ingurugiro Saila lurzoru poluituen politikaren alde apustu egiten jarraitzeko prest diago eta espero dugu argitalpen honek gaiaren alderdi teknikoak finkatzen laguntzea.

La política de suelos contaminados iniciada por el Gobierno Vasco a principios de esta década, se ha convertido en estos momentos en una prioridad para un país embarcado en un proceso imparable de regeneración urbana que exige una garantía de seguridad tanto para la salud humana como para el medio ambiente ante la inminente reutilización para usos sensibles de terrenos anteriormente destinados a actividades potencialmente contaminantes.

Ya en los primeros estadios de diseño y desarrollo de esta política se comprendió la necesidad de elaborar directrices metodológicas y procedimientos cuyo objetivo no fuera otro que facilitar la ya en sí difícil tarea de investigar y evaluar la calidad del suelo. Esta inquietud se materializó con la publicación de una serie de guías metodológicas que han demostrado en los últimos años una innegable validez en la unificación de los criterios técnicos que deben regir esta tarea.

La experiencia adquirida desde entonces en la investigación y gestión de emplazamientos contaminados ha sido utilizada para enriquecer y ajustar estos documentos técnicos a las necesidades de la Comunidad

Autónoma del País Vasco y a la estrategia global diseñada para abordar de una manera eficaz la problemática originada por la contaminación del suelo.



F. J. Ormaizabal
Lurralde Antolamendu,
Etxebizitza eta Ingurugiro Sailburua.
Consejero del Departamento de Ordenación del Territorio,
Vivienda y Medio Ambiente

A handwritten signature in black ink, appearing to read "F. J. Ormaizabal".

Junto a la edición de las guías metodológicas ya publicadas cuyo grado de elaboración se ha considerado suficiente para alcanzar los objetivos que cada una de ellas tenía marcados, se presentan en esta serie nuevos documentos surgidos bien de la evolución de las ya existentes, bien de exigencias no identificadas en aquel momento, que espero contribuyan a reforzar los aspectos técnicos de esta política de suelos contaminados por la que el Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco está dispuesto a seguir haciendo una apuesta firme.

Kokagune poluituen ikerketa prozesu osoa da. Prozesu horretan egindako eragiketa guztiak eragin erabakitzalea dute ikerketaren azken emaitzaren kalitatean. Datu historikoak biltzetik hasi eta poluzio-egoerarekin zerikusia duten arriskuen balorazioa egiterainoko bidean, laginketa- eta analisi-programak diseinatu eta egitea tartean direla, ordezkarritasun handiena eta kostu txikiarena dituen lurzoruko eraginaren ezaugarriak bilatzen direnean, ahaztu behar ez diren faktoreak dira.

Prozesu honetan ingurugiroa babesteko hartzen diren lagin-mota desberdinatetan poluitzaileak koantifikatzearren gaiak berebiziko garrantzia du. Ikerketaren azken helburu den arriskuen analisia, zenbakiz elikatzen da eta zenbaki horiek ingurune desberdinatko poluitzaile-konzentrazioez hitz eginten dute. Poluizioa benetakoaren azpitik dagoela esateak eta antzeko akatsek giza biztanleria edo ekosistemak onartu ezin diren esposizioak jasatera eraman daitezke eta benetan dagoen polutzaile-konzentrazioa gainbaloratu egin duen azterketa kimikoan oinarritutako berreskura-penaren ondorio ekonomikoak berria, egoera arruntean oztoporik izango ez luketen proiektuak garatzea eragoztea izan daiteke.

Horregatik guztiagatik, lehen aipatutako egoerak gertatu egin direnez, *Analisi kimikoak egiteko gidaliburu metodologikoa* egitea komeni zela ikusi genuen. Euskal Autonomia Erkidegoan analitikamota hau eskaintzen duten laborategi guztiekin ados jarrita egin da, eremu honetan erabilitako analisi-procedura homogeneotzeko asmoz. Datuen doitasun, zehaztasun eta erabilgarritasunaren mesedetan izango delakoan egin da, horien ebaluazioa erabaki garrantzitsu asko hartzeko onarri izango baita.

La investigación de emplazamientos contaminados es un proceso integrado en el que todas y cada una de las operaciones que se realizan contribuyen de una manera decisiva a la calidad del resultado final de la investigación. Desde la recopilación de datos históricos hasta la valoración de los riesgos asociados a la situación de contaminación, pasando por el diseño y la ejecución del programa de muestreo y análisis, son numerosos los factores que no deben olvidarse cuando se persigue la caracterización de la afección al suelo con un máximo de representatividad y un coste mínimo.

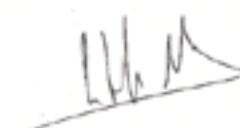
En este proceso juega un papel de especial relevancia la cuantificación de los contaminantes en los diferentes tipos de muestras que se extraen en este ámbito de la protección ambiental. El análisis de riesgos, objeto final de la investigación se alimenta de números, números que hablan de las concentraciones de los contaminantes en los distintos medios. Errores por defecto en la cuantificación de la contaminación podrían conducir a una exposición inaceptable de la población humana o de los ecosistemas mientras que, las consecuencias económicas de una recuperación fundamentada en un análisis químico que

haya supravalorado las concentraciones de contaminantes realmente existentes pueden paralizar proyectos cuyo desarrollo no hubiera encontrado obstáculos en condiciones normales.

Es por esto que, ante la detección de hecho de situaciones como las anteriormente mencionadas se ha considerado oportuna la elaboración de una *Guía metodológica de análisis químico* que, consensuada entre todos los laboratorios que ofrecen este tipo de analítica en la Comunidad Autónoma del País Vasco, conduzca a la homogeneización de los procedimientos de análisis empleados en este ámbito en beneficio de la exactitud, precisión y reproducibilidad de unos datos sobre cuya evaluación va a recaer la toma de importantes decisiones.



Esther Larrañaga
Ingeniería Sistematizada
Viceconsejera de Medio Ambiente



Eusko Jaurlaritzako Lurralde Antolamendu, Etxebizitza eta Ingurugiro Saileko IHOBE, S.A.ko Sozietate Publikoak honako dokumentua egin du arlo horretan dauden premiei erantzuteko: ANALISI KIMIKOAK EGITEKO GIDALIBURU METODOLOGIKOA.

IHOBE, S.A.ko Zuzendari Nagusiak, José Luis Aurrecoechea Jn.ak, dokumentu hau egiten eta erredaktatzen parte hartu duten honakoei eskerrak eman nahi dizkie:

- ADIRONDACK. Analisi- eta saiakuntza-laborategia
- GAIKER. Teknologi transferitzeko zentroa
- INASMET. Materialen teknologi zentroa
- LABEIN. Teknologi ikerketarako zentroa
- LEIA. Teknologi garapenerako zentroa
- TEKNIKER FUNDAZIOA

Gidaliburu honen zuzendaritza eta koordinazioa lanak Ana I. Alzola egin ditu, IHOBE, S.A.ko Ignacio Quintanaren zuzendaritza teknikoaren pean.



IHOBE, S.A., Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco ha elaborado el documento **GUÍA METODOLÓGICA DE ANÁLISIS QUÍMICO**, con el fin de dar respuesta a las necesidades existentes en la materia.

El Director General de IHOBE, S.A., José Luis Aurrecoechea, agradece expresamente la participación en la elaboración y redacción de este documento a:

- ADIRONDACK. Laboratorio de análisis y ensayos
- GAIKER. Centro de transferencia tecnológica
- INASMET. Centro tecnológico de materiales
- LABEIN. Centro de investigación tecnológica
- LEIA. Centro de desarrollo tecnológico
- Fundación TEKNIKER.

Asimismo agradece la colaboración de todos aquellos que participaron en la primera edición de esta guía metodológica, parte de la cual ha sido integrada en este documento.

La dirección y coordinación de la guía ha sido llevada a cabo por Ana I. Alzola bajo la dirección técnica de Ignacio Quintana de IHOBE, S.A.



INDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. OBJETIVOS, ANTECEDENTES Y CONTENIDO DE LA GUÍA	5
1.2. ÁMBITO DE APLICACIÓN	6
 2. TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS	11
2.1. MANIPULACIÓN DE LAS MUESTRAS <i>IN SITU</i>	11
2.1.1. RECIPIENTES PARA LAS MUESTRAS	12
2.1.2. TRASVASE DE LAS MUESTRAS	15
2.1.3. PRESERVACIÓN DE LAS MUESTRAS	16
2.2. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS	19
 3. DISEÑO DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO	23
3.1. INTRODUCCIÓN	23
3.2. ETAPAS DE LA INVESTIGACIÓN DE LA CALIDAD DEL SUELO	23
3.3. OBJETIVOS DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO	27
3.4. DISEÑO DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO	28
3.4.1. ASPECTOS GENERALES	28
3.4.2. SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS	29
3.4.3. SELECCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS	39
 4. CONTROL DE CALIDAD	49
4.1. INTRODUCCIÓN	49
4.2. PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD EN LA OPERACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS DE SUELO	50
4.2.1. INTRODUCCIÓN	50
4.2.2. ERRORES EN EL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS	51
4.2.3. CONTROL DE CALIDAD EN EL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS	52
4.2.4. CONTROL DE CALIDAD DEL TRANSPORTE DE MUESTRAS	53
4.2.5. CONTROL DE CALIDAD DEL FACTOR HUMANO	54
4.2.6. CONTROL DE CALIDAD DE LA DOCUMENTACIÓN	55
4.2.7. BLANCOS DEL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS	55

4.3. PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD EN LA OPERACIÓN DE ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELO	57
4.3.1. INTRODUCCIÓN	57
4.3.2. ALCANCE DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD	58
4.3.3. DESARROLLO DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD	58
4.3.4. ACTIVIDADES DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD	62
5. SELECCIÓN DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA	75
5.1. CRITERIOS DE VALORACIÓN	75
5.2. DISCUSIÓN PARA LA ELECCIÓN DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA	78
5.2.1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y DEL PESO SECO	78
5.2.2. DETERMINACIÓN DEL pH	80
5.2.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA	82
5.2.4. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARCILLA	86
5.2.5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS	88
5.2.6. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CIANURO	101
5.2.7. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	106
5.2.8. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FENOLES	113
5.2.9. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HALOGENUROS ORGÁNICOS EXTRAIBLES (EOX)	120
5.2.10. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	124
5.2.11. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE POLICLOROBIFELINOS Y PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	129
5.2.12. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACEITE MINERAL	135
6. BIBLIOGRAFÍA	139
ANEXO I: NORMATIVA PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELO	141
ANEXO II: RELACIÓN ENTRE LAS ACTIVIDADES INDUSTRAILES Y LOS CONTAMINANTES POTENCIALES DEL SUELO	155
ANEXO III: PROCEDIMIENTOS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELO	159

1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS, ANTECEDENTES Y CONTENIDO DE LA GUÍA

La cuantificación de los niveles de contaminación constituye un aspecto fundamental de la investigación de la *calidad* de emplazamientos contaminados y de la *calidad* de los resultados de la cuantificación dependerá no sólo la *calidad* global de la investigación sino también las decisiones que se derivan de ella.

Cuando aparecieron los primeros casos graves de contaminación del suelo en la Comunidad Autónoma del País Vasco se constató una falta de uniformidad tanto en los procedimientos de muestreo, preservación y transporte de las muestras como en los métodos de análisis, falta de uniformidad que se traduce en una ausencia de reproducibilidad de los resultados analíticos. Este hecho no conduce sino a complicar aún más la ya en sí difícil tarea de evaluar la calidad del suelo. Fue como consecuencia de esta falta de reproducibilidad por lo que se consideró oportuno la elaboración de una *Guía Metodológica de Análisis Químico* en el ámbito de la investigación de la contaminación del suelo cuyo objeto final fuera la introducción de un mayor grado de uniformidad en los protocolos de análisis habitualmente utilizados en este campo ambiental. Se pretende con ello elevar la calidad de los datos analíticos fomentando la reproducibilidad y paralelamente, la exactitud. Sin embargo, es necesario aclarar que el objetivo final no consiste en la elaboración de una guía metodológica con una firme base científica, sino que el esfuerzo se dirigirá hacia la confección de unos criterios de trabajo que unifiquen la metodología permitiendo así una mejor interpretación de los resultados analíticos obtenidos.

Asimismo, es objetivo de esta guía metodología dictar las pautas que regirán el diseño del programa de análisis químico en lo que se refiere al tipo de muestras a analizar, parámetros a determinar y técnicas analíticas a utilizar en las diferentes fases de investigación en que se desarrollan los estudios de la calidad del suelo.

Con estos objetivos se publicó en 1994 una primera edición de la *Guía metodológica de análisis químico* que restringió su ámbito de aplicación a la determinación en muestras de suelo de parámetros físico-químicos, metales pesados y pesticidas organoclorados. En esta edición se incluyen además todos los compuestos o grupos de compuestos químicos que desde el punto de vista de la contaminación del suelo se consideran relevantes.

Se han incluido en esta guía metodológica cinco capítulos y tres anexos con los siguientes contenidos:

- **Capítulo 2.** Este capítulo proporciona recomendaciones generales acerca de la forma en la que ha de procederse a la toma de muestras, preservación y transporte con único objeto de garantizar la integridad química de las muestras.
- **Capítulo 3.** Se desarrollan en este capítulo todos los aspectos relacionados con el diseño del programa de análisis químico en suelos contaminados considerando no sólo los parámetros a analizar en cada caso, sino también los criterios para seleccionar la normativa que debe utilizarse en el análisis.
- **Capítulo 4.** Observar minuciosamente los procedimientos de muestreo y análisis contribuye sin duda a salvaguardar la calidad de los datos analíticos. No obstante, se considera necesario para asegurar y garantizar la calidad cumplir con protocolos específicos de calidad cuyos contenidos mínimos describe este capítulo.
- **Capítulo 5.** Uno de los objetivos de esta guía metodológica es proporcionar normas que sirvan de referencia para la cuantificación de los diferentes compuestos de interés de muestras de suelo. Este capítulo incluye la discusión que ha llevado a la elección de las normas de referencia que finalmente se proponen.

Anexo I. Se citan en este anexo las normas más relevantes en relación al análisis químico de muestras de suelo.

- **Anexo II.** Como apoyo al diseño del programa de análisis, este anexo aporta una tabla que relaciona las actividades industriales con los contaminantes que con mayor frecuencia se identifican en los emplazamientos que han soportado cada una de las actividades.
- **Anexo III.** En este anexo se incluyen los procedimientos desarrollados para todas las normas de referencia.

1.2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El uso de esta *Guía metodológica de análisis químico* queda restringido a un ámbito de aplicación definido en base, fundamentalmente a tres criterios: las fases del proceso de investigación de la calidad del suelo, la naturaleza de las muestras y el tipo de contaminantes objeto de análisis.

a. Fases del proceso de investigación de la calidad del suelo

Desde el momento en el que comienza el proceso de toma de muestras hasta que el resultado del análisis queda registrado en el informe correspondiente, tiene lugar una serie de etapas de manipulación y tratamiento de las muestras que deben cumplir con unos requerimientos mínimos que garanticen la calidad del dato analítico a través de, en primer lugar, el mantenimiento de la integridad química, y en algunas ocasiones física, de la muestra y, en segundo lugar, de un pretratamiento y análisis riguroso en el laboratorio.

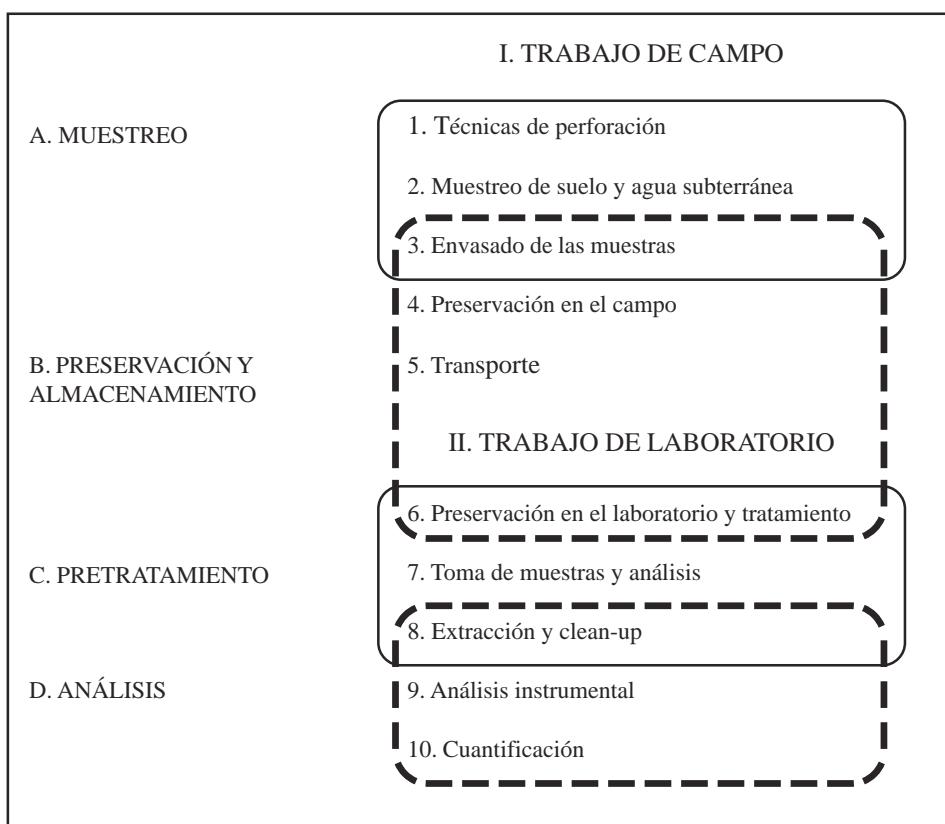


Figura 1: Etapas del procedimiento de muestreo y análisis en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados

En la Figura 1 aparecen esquematizadas todas las etapas a considerar en este proceso. Esta guía metodológica, a pesar de ir dirigida fundamentalmente a los profesionales del análisis químico, no va a ceñirse a lo que en este esquema se incluye dentro del trabajo de laboratorio. Se considerará igualmente dentro del ámbito de aplicación de esta guía, el envasado, la preservación y el transporte de las muestras.

Si bien los procedimientos de perforación y toma de muestras aparecen descritos en el documento *Guía metodológica de toma de muestras*, la presente guía proporciona algunos criterios en relación a estas etapas de la investigación, criterios que van siempre dirigidos a garantizar la integridad química de las muestras.

b. Naturaleza de las muestras

En lo que a la naturaleza de las muestras se refiere, esta guía metodológica es aplicable exclusivamente a las muestras de suelo. Las muestras líquidas y gaseosas, junto con otro tipo de muestras sólidas diferentes del suelo propiamente dicho (residuos, vegetales, tejidos, animales, etc.), quedan excluidas de su ámbito de aplicación.

Para el análisis de aguas, tanto subterráneas como superficiales, existe numerosa normativa a nivel nacional e internacional, que si bien no ha sido específicamente desarrollada en el marco de la protección del suelo, puede ser igualmente utilizada en este campo.

Una excepción a este criterio lo constituye el capítulo dedicado a la preservación y transporte de muestras de agua subterránea que se ha desarrollado paralelamente al dedicado a la conservación de muestras de suelo. Los laboratorios vascos poseen sin duda una amplia experiencia en el análisis de aguas obtenida en base a la importancia que desde hace ya muchos años se ha concedido al estudio de la calidad de las aguas sobre todo superficiales. Sin embargo, los profesionales encargados de tomar las muestras de agua en lugares potencialmente contaminados no siempre son conscientes de la necesidad de conservar éstas en condiciones adecuadas. Es por esta razón que se ha considerado de interés incluir excepcionalmente en esta guía el mencionado capítulo sobre conservación y transporte de muestras de agua subterránea.

El problema planteado por las muestras gaseosas es completamente diferente ya que el análisis de este tipo de muestras no está estandarizado debido en parte a las dificultades que entraña la toma, conservación, transporte y manipulación de gases y vapores bien del suelo, bien de la atmósfera general del emplazamiento. Por ello, se utilizan habitualmente diferentes procedimientos disponibles comercialmente pero no sujetos a normativa específica estandarizada.

c. Tipo de contaminante

En la actualidad asciende a miles el número de compuestos que la actividad humana ha introducido en el medio ambiente. Desde el punto de vista

analítico resulta inabordable la elaboración de métodos estandarizados de determinación para cada uno de ellos. En consecuencia, se ha optado por dirigir los esfuerzos hacia el desarrollo de procedimientos de análisis para los grupos de compuestos que se mencionan en la Tabla 1 e incluyen un porcentaje muy elevado de las sustancias químicas que con más frecuencia se detectan en la investigación de emplazamientos contaminados y cuya presencia supone un riesgo más elevado para la salud humana y el funcionamiento de los ecosistemas.

Tabla 1. Grupo de contaminantes incluidos en el ámbito de aplicación de esta guía metodológica

I. METALES PESADOS	IV. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
Arsénico Cadmio Cobalto Cobre Cromo Mercurio Níquel Plomo Zinc	Naftaleno Fenantreno Antraceno Fluoranteno Criseno Benzo(a)pireno Benzo(k)fluoranteno Indeno(1,2,3,c,d)pireno Benzo(ghi)perileno Benzo(a)antraceno
II. COMPUESTOS INORGÁNICOS	V. FENOLES
Cianuro total Cianuro fácilmente liberable	Índice de fenoles Fenol Cresol(o-, m- y p-) 2-Clorofenol Diclorofenol (2,4- y 2,6-) 2,4,6-Triclorofenol Pentaclorofenol
III. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	VI. OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS HALOGENADOS
Compuestos aromáticos volátiles Benceno Tolueno Xileno Etilbenceno Estireno	Pesticidas organoclorados Bifenilos policlorados Compuestos organohalogenados extraíbles (EOX)
Compuestos clorados volátiles Diclorometano Triclorometano Tetraclorometano 1,2-Dicloroetano Tricloroetileno Percloroetileno Diclorobenceno (1,2-, 1,3- y 1,4-) Triclorobenceno (1,3,5-, 1,2,4- y 1,2,3-)	VII. OTROS COMPUESTOS QUÍMICOS Aceite mineral

Asimismo se ha considerado de interés la inclusión en esta guía de algunos parámetros físico-químicos del suelo cuya influencia sobre el comportamiento de los contaminantes químicos es tal que su cuantificación resulta esencial para la posterior evaluación de los resultados analíticos; pH, contenido de humedad y contenido de arcilla y materia orgánica se incluyen por esta razón dentro del ámbito de aplicación de esta guía metodológica.

2. TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS

Este capítulo proporciona los aspectos más relevantes a considerar durante la toma, conservación y transporte de las muestras con objeto de preservar su integridad química, y física si fuera necesario, desde el momento en que son extraídas hasta que son sometidas al procedimiento de pretratamiento para su análisis en el laboratorio. No se persigue otro fin que contribuir a que las actividades relacionadas con la toma, conservación y transporte de las muestras no afecten a la exactitud de los resultados analíticos o a que sus posibles efectos sean minimizados.

En el anexo III se incluyen procedimientos detallados para la toma, conservación y transporte de muestras de suelo destinadas a la determinación de características físico-químicas, compuestos inorgánicos, metales, compuestos orgánicos semivolátiles y compuestos orgánicos volátiles. Asimismo contiene este anexo un procedimiento relativo a la toma, conservación y transporte de muestras de agua subterránea.

2.1. MANIPULACIÓN DE LAS MUESTRAS *IN SITU*

Una manipulación adecuada de las muestras *in situ* es fundamental para garantizar que éstas permanezcan estables bajo las condiciones en que han sido extraídas. Es imprescindible que las muestras no sufran cambios significativos en sus características químicas, físicas y biológicas para lo cual se debe, en primer lugar, seleccionar cuidadosamente los recipientes que van a contener las muestras, en segundo lugar, evitar la pérdida de analitos en los diferentes trasvases a los que son sometidas las muestras y finalmente, preservar las muestras siguiendo los procedimientos adecuados.

PUNTOS CLAVE DE LA MANIPULACIÓN <i>IN SITU</i> DE LAS MUESTRAS		
Suelos	Aguas	Gases
Bolsas de polietileno	Botellas de vidrio transparente	Bolsas para gases
Frascos de plástico (PET) ¹	Botellas de vidrio topacio	Bombas de gases
Frascos de vidrio	Botellas de plástico (PET)	Tubos de acero inoxidable
Frascos recubiertos de plástico (PTFE) ²	Viales de vidrio	Tubos de adsorción
Camisas de plástico o metálicas recubiertas de plástico	Botellas recubiertas de PTFE	
Viales de vidrio		
<ul style="list-style-type: none"> • Debe minimizarse la pérdida de analitos durante el traspase de las muestras • Cuando se considere necesario, las muestras deberán ser preservadas para evitar cambios en la composición anteriores al análisis 		

2.1.1. Recipientes para las muestras

Los recipientes para las muestras deben tener el tamaño adecuado, además de ser sellables, herméticos, resistentes y permitir un fácil etiquetado. El material de envasado se elegirá teniendo siempre en cuenta que las características de las muestras no han de sufrir alteración alguna. En este sentido y en base a la naturaleza del parámetro/s cuya determinación se persigue, se considerarán los siguientes factores:

- posibilidad de contaminación de la muestra;
- pérdida de compuestos químicos por difusión a través del material de

¹ PET = polietilentereftalato

² PTFE = politetrafluoroetileno

envasado;

- modificación de las características de la muestra a través de, por ejemplo, la introducción de aire o la alteración de la estructura del suelo.

En cualquier caso, los recipientes para las muestras deberán ser seleccionados en base a las recomendaciones del laboratorio analítico que realizará posteriormente la cuantificación. Los recipientes para las muestras no deben ser nunca reutilizados debiendo limpiarse adecuadamente antes de ser utilizados. En general, los recipientes para muestras en las que se persiga la determinación de compuestos orgánicos deberán aclararse con un disolvente orgánico compatible con los análisis previstos. Dependiendo de los objetivos de la investigación puede ser necesario que los recipientes sean secados concienzudamente, tras lo cual deberá procederse a su sellado. Es recomendable que sea el laboratorio contratado para el análisis quien asuma la responsabilidad de la preparación de los recipientes de muestras.

Suelo

En general, las muestras de suelo suelen envasarse en recipientes de vidrio o de plástico de boca ancha o en bolsas de material plástico (p.ej. polietileno). Únicamente deben utilizarse bolsas de plástico cuando los analitos a determinar sean de naturaleza inorgánica mientras que para muestras en que compuestos orgánicos sean el objeto del análisis se preferirá la utilización de recipientes de vidrio e incluso metálicos.

Tabla 2. Materiales y recipientes para muestras de suelo

Material de envasado	Muestras para la determinación de		
	Metales	Compuestos orgánicos	Otros compuestos y características
Bolsa o frasco de plástico	+	-	+
Frasco de cristal con tapón de PTFE u otro material polimérico	+	+	+
Camisa metálica con tapa de plástico	-	+	+
Camisa metálica con recubrimiento interior de plástico	+	-	+
Camisa de plástico	+	-	+

+ = adecuado

- = inadecuado

Debe prestarse una atención especial a aquellas muestras en las que se pretenda la determinación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Se recomienda, en este caso, la utilización de frascos de cristal herméticos con tapa recubierta de PTFE o viales específicos para evitar la pérdida de volátiles. Tanto unos como otros deben tener una capacidad suficiente para satisfacer los requerimientos del laboratorio. En ningún caso se emplearán recipientes de volúmenes excesivos ya que el proceso de homogeneización podría conducir a una pérdida significativa de compuestos volátiles. Pueden usarse asimismo viales especialmente diseñados para el análisis de compuestos orgánicos volátiles adaptables directamente al instrumento de medida, evitando así las posibles pérdidas que se producen en el proceso de manipulación.

En general, los recipientes destinados al envasado de muestras de suelo para la determinación de compuestos inorgánicos deberán ser sometidos a un procedimiento de limpieza con agua desionizada (excepto para los metales pesados que requieren un enjuague con ácido nítrico) mientras que cuando los compuestos a analizar sean orgánicos, se utilizará un disolvente orgánico, habitualmente el prescrito para la posterior extracción.

Agua

Los recipientes para muestras de agua deben ser herméticos tanto al agua como a gases con objeto de evitar la pérdida de gases disueltos. En el procedimiento *"Calidad del suelo. Toma, conservación y transporte de muestras de aguas subterránea"* del anexo III se detallan las condiciones de conservación de las muestras de agua subterránea para los analitos más habituales.

Para la mayor parte de los contaminantes inorgánicos, las muestras de agua pueden envasarse en botellas transparentes de polietilentereftalato (PET) de 1 litro. Sin embargo, para muestras en las que compuestos orgánicos sean el objeto del análisis se recomienda el uso de recipientes de vidrio. Los parámetros químicos fotosensibles entre los que se encuentran los hidrocarburos policíclicos aromáticos, requerirán el uso de vidrio topacio como material de envasado. Los recipientes para muestras que contengan compuestos orgánicos volátiles deberán disponer de tapas recubiertas con politetrafluoroetileno (PTFE). Dependiendo del objetivo de la investigación puede ser recomendable la utilización de tapas con septa de silicona que faciliten la toma de submuestras o el muestreo del espacio de cabeza sin necesidad de abrir el frasco o vial, operación que conduciría a la pérdida del contaminante.

Gas/Vapor

Las muestras de gas pueden obtenerse bien extrayendo el gas del suelo e introduciéndolo en un recipiente adecuado, bien adsorbiendo físicamente los compuestos orgánicos volátiles en un soporte sólido como carbón activo o Tenax (nombre comercial de un polímero sintético) contenido en tubos metálicos o de vidrio.

Las muestras de gas pueden tomarse en bolsas para gases, en bombas de vidrio para gases o en tubos presurizados de acero inoxidable (tubos Gresham). Las bolsas deberán estar recubiertas con PTFE para evitar la adsorción de VOCs al material de la bolsa, (siempre y cuando estos compuestos sean analitos de interés). Las bombas para gases pueden ser tanto de vidrio como de material plástico aunque estas últimas son más susceptibles de sufrir fugas. Tanto las bolsas como las bombas suelen disponer de septa de silicona que permiten la toma de submuestras sin pérdida o dilución de la muestra. Los tubos Gresham deben evitarse cuando la condensación del vapor de agua de la muestra pueda afectar a la composición de ésta.

2.1.2. Trasvase de las muestras

Excepto las muestras de gas que son extraídas directamente en el recipiente en el que después van a ser transportadas, el resto de las muestras, sólidas y líquidas tomadas en el ámbito de la investigación de la calidad del suelo, requieren ser trasvasadas desde el equipo de muestreo al recipiente en el que serán finalmente transportadas. Durante este proceso resulta esencial minimizar la pérdida de contaminantes.

Suelo

Cuando de acuerdo a los objetivos de la investigación sea suficiente la extracción de muestras físicamente alteradas, estas deberán trasvasarse al recipiente para las muestras haciendo uso de una paleta o instrumento similar fabricado de material inerte. Tanto si se utilizan frascos como camisas, estos deberán llenarse completamente reduciendo al máximo el aire en el interior del recipiente evitando de esta manera una potencial oxidación, degradación microbiológica aerobia o volatilización de los contaminantes. Es recomendable además comprobar que el cierre de los envases es hermético.

Cuando el objetivo de la determinación sean compuestos orgánicos volátiles, se recomendará la extracción de muestras de suelo inalteradas con objeto

de evitar la pérdida de volátiles a través de la manipulación de la muestra. Cuando sea posible, las submuestras deberán tomarse haciendo uso de un cilindro de acero inoxidable de extremos abiertos que se introducirá en la probeta de suelo en una dirección que evite las superficies que hayan sido expuestas al aire. El material muestreado de esta forma podría conservarse bien en el mismo tubo de acero inoxidable sellado por ambos extremos o bien introducirse en otro recipiente adecuado. Se entiende que para este caso son adecuados los frascos de vidrio con tapa recubierta de PTFE. Se ha demostrado que la conservación de muestras de suelo para la determinación de VOCs por inmersión en un volumen conocido de metanol de grado cromatográfico reduce drásticamente las pérdidas de este tipo de compuestos por volatilización y biodegradación.

Agua

Antes de iniciar la toma de muestras, debe utilizarse la primera fracción de agua filtrada para enjuagar concienzudamente el recipiente de la muestra. La muestra debe introducirse en el recipiente suavemente con objeto de reducir toda agitación que pudiera producir la pérdida de compuestos volátiles o gases disueltos y evitar la formación de burbujas de aire que pudieran mantenerse adheridas a las paredes del recipiente. Como ocurría en la toma de muestras de suelo, el envase de la muestra deberá llenarse completamente y después cerrarse herméticamente de forma que se elimine el espacio de cabeza cuya presencia favorecería la transferencia a la fase gaseosa y la agitación durante el transporte.

Cuando sea necesario el trasvase al recipiente de muestras de agua que contengan una fase diferenciada de un líquido inmiscible con el agua (por ejemplo, aceite), se requerirá un cuidado especial para asegurar que la cantidad muestreada de ambas fases es suficiente para la realización de un análisis separado. Si la capa sobrenadante fuera delgada, podría ser necesario pipetear separadamente esta fase.

2.1.3. Preservación de las muestras

La investigación de la calidad del suelo requiere en numerosas ocasiones la cuantificación de parámetros químicos inestables por lo que resulta imprescindible someter a las muestras a procedimientos de preservación que eviten o minimicen los cambios en la composición de las muestras derivados de reacciones químicas, degradación microbiológica, o pérdida de compuestos

volátiles (incluyendo gases disueltos o humedad) antes de que se lleve a cabo el análisis. La preservación de las muestras se dirigirá, en consecuencia, hacia la disminución de la velocidad de degradación alargando la “*vida*” de la muestra.

No debe olvidarse, sin embargo, que la necesidad de preservar las muestras, depende también del objetivo de la investigación y del tiempo previsto entre la toma de muestra y el análisis. Así, cuando se prevean niveles elevados de contaminación, puede evitarse la preservación mientras que a nivel de trazas, pequeños cambios en la composición pueden conducir a un impacto significativo sobre los resultados analíticos, con lo que la preservación se convierte en esencial. En cualquier caso los procedimientos de preservación deberán ser discutidos con el laboratorio contratado para el análisis.

Suelo

Así como la utilización de aditivos químicos en muestras de agua es una práctica habitual, la preservación de muestras de suelo suele limitarse a la refrigeración o congelación y al almacenamiento en la oscuridad para minimizar la pérdida de compuestos volátiles y la actividad microbiológica. El único método químico de preservación para este tipo de muestras se aplica a la determinación de compuestos orgánicos volátiles. En este caso el suelo puede conservarse saturado en metanol de grado cromatográfico siempre y cuando este disolvente no interfiera en la determinación de los compuestos orgánicos volátiles objeto de análisis.

En circunstancias especiales es posible preservar algunos contaminantes fácilmente degradables saturando la muestra con agua desionizada en la que previamente se habrá disuelto un biocida. Sin embargo este procedimiento deberá ser utilizado exclusivamente cuando no sea posible congelar la muestra y analizarla inmediatamente después del muestreo. En este caso se podría además extraer los contaminantes de interés en un disolvente que no permita la acción microbiana en espera de que sea viable la realización del análisis. En general, los extractos adecuadamente conservados poseen una “*vida*” más larga que las muestras de suelo.

Agua

Las muestras de agua deben conservarse preferentemente refrigeradas y en la oscuridad, en especial si los compuestos o las propiedades a determinar pueden verse influenciadas por la actividad microbiana. Existen dos alternativas de refrigeración:

- a) La conservación simple en hielo o en nevera entre 2 y 5°C y en la oscuridad. Esta es generalmente una precaución suficiente para el transporte al laboratorio y para un breve periodo de almacenamiento previo al análisis.
- b) Congelación a -20°C. Este procedimiento conlleva en general tiempos más largos de conservación.

Determinados contaminantes exigen para su conservación la adición de reactivos que no interfiriendo en la posterior determinación, o bien son añadidos tras la toma de la muestra o bien son preparados previamente en el recipiente de muestra. A pesar de que la variedad de preservantes es grande (ver “*Calidad del suelo. Toma, conservación y transporte de muestras de agua subterránea*”, anexo III), en la mayor parte de los casos el protocolo de preservación implica el ajuste del pH mediante la adición de un ácido o una base o la precipitación a través de la adición del reactivo adecuado. La adición de preservantes químicos puede afectar a otros compuestos presentes en la muestra. Por ello, se recomienda la toma de submuestras independientes para los contaminantes que requieran diferentes tipos de preservantes.

En ocasiones se requiere el filtrado de la muestra, operación que debe llevarse a cabo siempre *in situ*, para eliminar todas las partículas en suspensión que se hayan podido introducir en el pozo de perforación y cuya presencia pueda modificar los resultados del análisis. Además pueden producirse interferencias derivadas de la reacción entre los preservantes y las partículas sólidas.

Se recomienda el filtrado de las muestras de agua subterránea por gravedad o por presión positiva, ya que la filtración a presión negativa promueve la pérdida de los gases en disolución. La pérdida de anhídrido carbónico lleva asociado un aumento del pH que puede originar la precipitación de metales pesados, especialmente hierro férrico.

Los detalles sobre los procedimientos de preservación aplicados deben ser correctamente documentados.

Gases/Vapores

La pérdida de gases/vapores muestreados mediante tubos de adsorción puede minimizarse, si se requieren periodos prolongados de almacenamiento, por refrigeración o congelación tras el sellado de los extremos del tubo.

2.2. TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Salvo en aquellos casos excepcionales en los que la investigación de la calidad del suelo se reduce a la realización de medidas *in situ*, las muestras deben ser transportadas a un laboratorio especializado para su análisis. El primer objetivo de este **transporte** debe ser la minimización del tiempo que transcurre entre la toma de las muestras y su posterior análisis.

PUNTOS CLAVE DEL TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS
<ul style="list-style-type: none">• Debe prestarse una especial atención a que las muestras estén adecuadamente empaquetadas y claramente etiquetadas• El transporte de muestras sensibles a los cambios de temperatura o de presión se hará teniendo en cuenta esta circunstancia• El documento de "<i>Cadena de custodia</i>" debe acompañar siempre a las muestras• El transporte de muestras contaminadas debe cumplir con la legislación vigente en materia de clasificación, envase y etiquetado de sustancias peligrosas• El almacenamiento de las muestras debe hacerse de tal forma que se mantenga su integridad física y su estabilidad química de éstas• En general, las muestras deben almacenarse en la oscuridad y cuando los compuestos a analizar sean biodegradables, volátiles o semivolátiles, refrigeradas a temperaturas inferiores a 4°C• Debe reducirse al mínimo el tiempo entre la toma de muestra y el análisis

Para las muestras sensibles a los cambios de temperatura el tiempo de transporte no debe superar aquel en que se puede garantizar su correcta refrigeración, bien utilizando cajas refrigeradas con hielo, bien cualquier otro sistema apropiado.

Las muestras envasadas en recipientes de vidrio pueden resultar dañadas durante el transporte debido a una manipulación inadecuada. Para evitar este riesgo se recomienda supervisar que tanto la carga como la descarga de las muestras se haga cuidadosamente, seleccionar un medio transporte que reduzca el número de ocasiones en las que las muestras deben cambiar de vehículo y evitar medios de transporte en los que el volumen de mercancías transportado sea elevado.

El documento de "*Cadena de custodia*" debe acompañar en todo momento a las muestras y deberá ser firmado cada vez que cambie la custodia del

contenedor de las muestras. En la situación más favorable la custodia cambiará en dos únicas ocasiones: una cuando el personal de equipo de muestreo confíe las muestras al responsable del transporte y otra cuando éste entregue las muestras en el laboratorio.

El procedimiento de **almacenamiento** depende del tipo de muestra y de la estabilidad de los analitos de interés. En cualquier caso, las muestras deben ser protegidas contra las fluctuaciones de temperatura manteniéndolas a su vez en la oscuridad para evitar la exposición directa a la luz solar. Las muestras de suelo y agua que contengan compuestos biodegradables, volátiles o semivolátiles se almacenarán refrigeradas a temperaturas inferiores a 4°C. Cuando se requiera la congelación de las muestras deberá prestarse una especial atención a los recipientes en los que se almacenen las muestras para evitar la ruptura de estos. En general los recipientes de vidrio no son adecuados para la congelación. El acceso a las muestras estará restringido al personal autorizado.

Cuando la estabilidad de las muestras sea sensible a la temperatura, se recomienda controlar que las muestras no son sometidas a temperaturas extremas durante el transporte y almacenamiento para lo que pueden utilizarse termómetros de mínimos y máximos colocados dentro de los contenedores de las muestras.

El tiempo transcurrido entre la toma de las muestras y su preparación para el análisis debe ser el mínimo a pesar de que el tiempo de conservación para la determinación de ciertos parámetros, como los metales pesados, es relativamente largo. En la Tabla 3 se indica el tiempo máximo aproximado que una muestra de suelo puede mantener inalteradas las concentraciones de analitos que vayan a ser posteriormente cuantificados en unas condiciones de conservación adecuadas.

Tabla 3. Tiempo aproximado que puede mantenerse inalterada una muestra de suelo (a 4°C y en la oscuridad) en función de los parámetros a determinar

Parámetro químico a determinar	Tiempo máximo de conservación (días)
Aceite mineral	4
Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs)	4
Pesticidas organoclorados	10
Policlorobifenilos (PCBs)	10
Hidrocarburos organohalogenados extraibles (EOX)	10
Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)	1

2. Toma, conservación y transporte de las muestras

En la tabla siguiente se resumen las recomendaciones más importantes en relación a la toma, conservación y transporte de muestras de suelo para los contaminantes más frecuentemente determinados en el ámbito de la investigación de la calidad del suelo.

Tabla 4. Condiciones para la toma, conservación y transporte de muestras de suelo

Parámetro	Toma de muestras	Conservación y transporte	Observaciones
- Humedad y peso seco	Envase: vidrio Limpieza: Agua destilada	Transporte: 4°C en oscuridad	
- pH	Envase: vidrio Limpieza: Agua destilada	Transporte: 4°C en oscuridad	
- Materia orgánica	Envase: vidrio Limpieza: Agua destilada	Transporte: 4°C en oscuridad	
- Arcilla	Envase: vidrio Limpieza: Agua destilada	Transporte: 4°C en oscuridad	
- Metales pesados	Envase: polietileno Limpieza: HNO ₃ + Agua destilada.	Transporte: 4°C en oscuridad	
- Cianuro	Envase: vidrio opaco Limpieza: Agua destilada	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Debido a su alta toxicidad manipular con gran cuidado, evitando su contacto por inhalación y/o ingestión.
- Plaguicidas organoclorados	Envase: vidrio opaco Limpieza: hexano	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Sustituible por acetona
- Policlorobifenilos (PCB's)	Envase: vidrio opaco Limpieza: hexano	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Sustituible por acetona
- Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's)	Envase: vidrio opaco Limpieza: hexano	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Si en la muestra se ha de determinar naftaleno, parte de la misma deberá sufrir un tratamiento similar al requerido para el análisis de compuestos orgánicos volátiles.
- Aceites minerales	Envase: vidrio Limpieza: freón	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Extremar los cuidados si se sospecha la presencia de fracciones volátiles. - Sustituible por diclorometano.

Parámetro	Toma de muestras	Conservación y transporte	Observaciones
- Compuestos orgánicos volátiles	Instrumental a emplear: acero inoxidable. Muestra inalterada, testigo intacto. Envase: vidrio opaco, hermético y lleno completamente. En lo posible emplear viales específicos compatibles con el equipo de determinación. Tapones plásticos recubiertos en su interior de aluminio o teflón.	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Evitar fuentes potenciales de contaminación tales como: automóviles, rotuladores con disolventes, etc. - Realizar blancos de agua ultrapura, que serán transportados, conservados y analizados junto a las muestras
- Compuestos fenólicos	Envase: Limpieza:	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	
- Halogenuros orgánicos extraíbles (EOX)	Envase: Limpieza:	Transporte: 4°C en oscuridad Conservación máx. (días): 4	- Extremar los cuidados si se sospecha la presencia de fracciones volátiles.

3. DISEÑO DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO

3.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo último de la investigación de un emplazamiento potencialmente contaminado es la caracterización y evaluación de los riesgos que la contaminación del suelo supone para la salud humana y el medio ambiente. Esta investigación debe enfocarse hacia la correcta caracterización de los distintos elementos y variables implicados en la alteración de la calidad del suelo: interesa conocer la naturaleza y extensión de la contaminación e identificar tanto los receptores del riesgo como los factores locales específicos que afectan a la exposición de estos potenciales receptores a la contaminación.

En la calidad de una caracterización ajustada al grado de contaminación radica el éxito de la investigación de un emplazamiento contaminado. En este sentido, el diseño de la estrategia de muestreo y del programa analítico constituyen piezas clave para garantizar que la investigación cumple con el objetivo anteriormente mencionado.

El presente capítulo se centra en el desarrollo de los principios que sustentan el diseño del programa analítico que, en conjunción con la estrategia de muestreo (Ver *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*), debe permitir alcanzar los objetivos definidos en relación a la caracterización de la contaminación con un máximo de fiabilidad y rapidez y un mínimo de esfuerzo y coste.

3.2 ETAPAS EN LA INVESTIGACIÓN DE LA CALIDAD DEL SUELO

Como se ha indicado anteriormente la investigación de un suelo contaminado tiene como objetivo fundamental la recopilación de la información necesaria para una correcta delimitación de los riesgos asociados a la contaminación del emplazamiento. Un elemento esencial de este proceso es la caracterización de la contaminación en el emplazamiento, para lo cual se requiere, en aras de la optimización del resultado, de un programa de análisis específico y adecuado al caso en estudio.

Son tres los factores principales que condicionan las características del programa de análisis químico:

1. Los objetivos de la investigación.
2. La información previa disponible sobre el emplazamiento en estudio.
3. Los recursos asignados para llevar a cabo la investigación.

Con objeto de optimizar la investigación en relación a estos tres factores, se ha adoptado un esquema progresivo de investigación en el que la información recabada en una etapa constituye la base del diseño de la siguiente. Se ha fijado para cada una de las etapas un objetivo concreto, de forma que éstas representen una profundización gradual en el proceso de caracterización y posean al mismo tiempo un carácter dilucidativo.

Las etapas que el esquema de investigación de un emplazamiento con la cual se hayan detectado indicios de contaminación contempla, son las que se esquematizan en la Figura 2.

1. Investigación exploratoria. El objeto de esta fase de investigación es, por un lado, confirmar la hipótesis de contaminación y por otro lado, proporcionar datos relevantes que permitan el diseño de la siguiente fase de investigación.

Objetivos de la investigación exploratoria
<ol style="list-style-type: none">1. Confirmar la presencia de contaminación;2. Acotar la lista de contaminantes sospechosos, facilitando para cada uno de ellos unos valores aproximados de concentración media y de heterogeneidad espacial,3. Distinguir subáreas o estratos independientes dentro de la zona de estudio.

Dentro de esta fase de investigación pueden diferenciarse claramente dos etapas: una primera en la que se persigue confirmar los indicios que indican “*a priori*” una posible contaminación del suelo en base a la información proporcionada por el estudio histórico y la visita de campo y una segunda, en la que entra en juego la toma y el análisis de muestras.

Si los resultados del estudio histórico señalaran la ausencia de indicios fundados de contaminación, el emplazamiento objeto de estudio sería clasificado como no sospechoso, lo que daría origen a la paralización del proceso de investigación. En caso de comprobarse la existencia de datos objetivos que confirmaran la sospecha de una posible contaminación se procedería a una

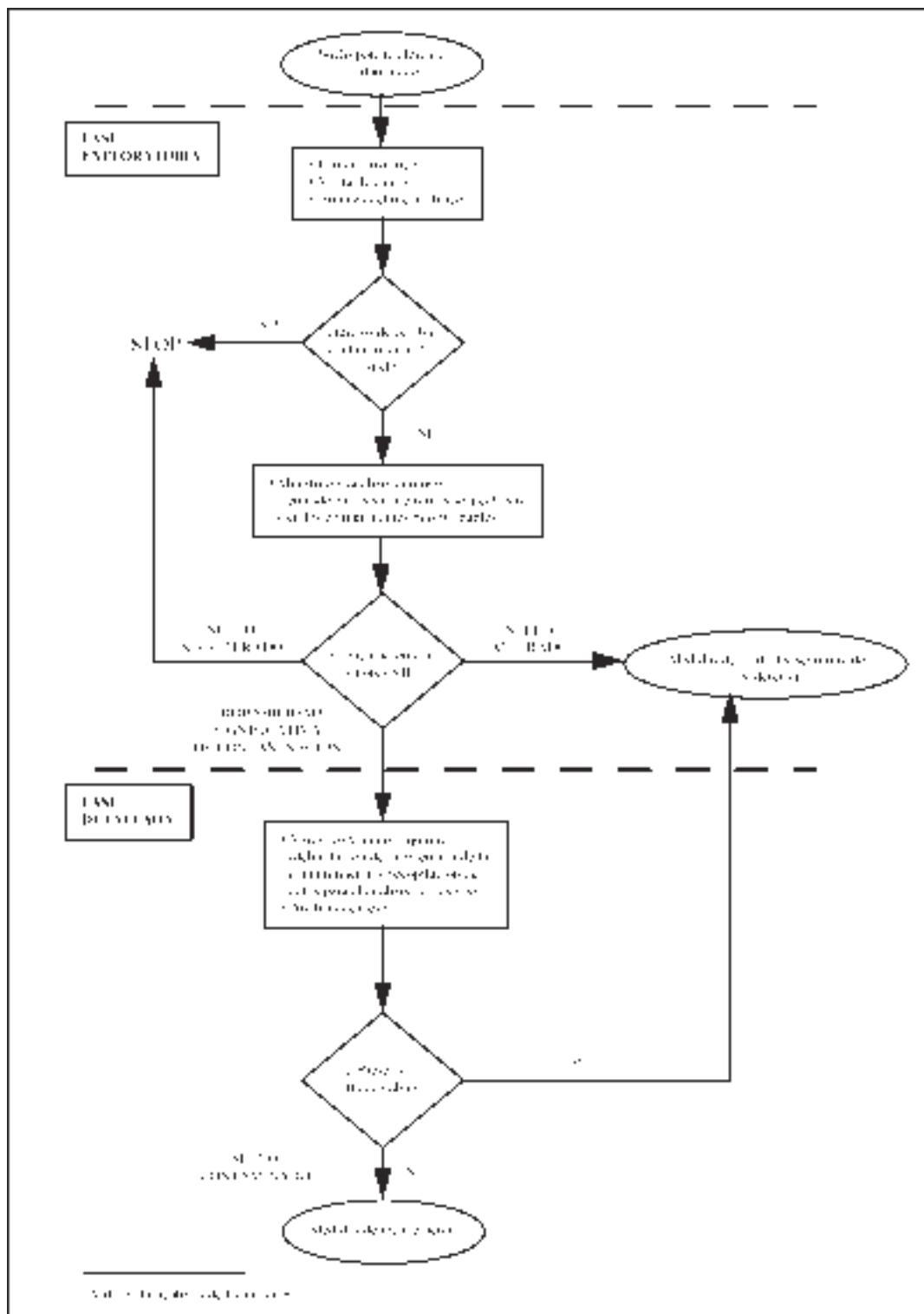


Figura 3. Esquema de las etapas de investigación en suelos contaminados

primera campaña de toma de muestras y análisis.

Si la concentración de ninguna de las sustancias o grupos de sustancias investigados como posibles contaminantes no superara el nivel de referencia (VIE-A) el proceso de investigación se daría por finalizado. Si la concentración de alguna de estas sustancias superara el valor de referencia pero no alcanzara niveles en los que la probabilidad de que exista un riesgo para la salud humana o los ecosistemas sea significativa (VIE-B), se consideraría necesario la implantación de medidas de control y seguimiento de las concentraciones de contaminantes en el tiempo y de defensa contra una ulterior contaminación.

Si por el contrario, los resultados de esta fase confirmaran que la probabilidad de que exista un riesgo para la salud humana o el medio ambiente es significativa(superación de VIE-B o VIE-C), debería procederse a la siguiente etapa de investigación.

2. Investigación detallada. La finalidad de esta última fase de investigación es recabar la información necesaria relativa a la caracterización espacial (horizontal y vertical) y temporal de la contaminación para la posterior evaluación de los riesgos actuales y futuros. Es por lo tanto, la fase de investigación más intensa tanto en lo que se refiere a la toma de muestras como al análisis.

Objetivos de la investigación detallada
1. Caracterizar la naturaleza, concentración y extensión de la contaminación en el emplazamiento
2. Elaborar un modelo conceptual de dispersión y exposición que facilite el análisis de riesgos
3. Realizan un análisis de riesgos

Si llegado a este punto la concentración de algún contaminante superara niveles en los que la probabilidad de que exista un riesgo es significativa, se consideraría necesario la realización de un análisis de riesgos específico que determine la existencia de riesgos inaceptables bien para la salud humana bien para el medio ambiente. Si este fuera, el caso se procedería a la adopción de medidas de recuperación. Si los riesgos fueran considerados aceptables, sería necesario únicamente implantar medidas de control y seguimiento y de defensa, estas últimas dirigidas al aislamiento y neutralización de las fuentes de contaminación.

3.3 OBJETIVOS DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO

El objetivo del diseño del programa de muestreo es el de asegurar la obtención de información relevante de acuerdo a los objetivos de cada fase de investigación con un grado de fiabilidad suficiente. Dicha información se referirá a la existencia y concentración en el emplazamiento de determinados compuestos o elementos químicos, así como a la delimitación de diferentes subáreas en función del tipo y grado de contaminación.

La rentabilización de la investigación (coste mínimo con fiabilidad máxima) y la aproximación por etapas, determinan que de los factores implicados en el diseño del muestreo (objetivos, información existente y recursos) la información previa disponible juegue un papel preponderante en la optimización del diseño, y de ahí la necesidad de hacer especial hincapié en la obtención de esta información.

La investigación por etapas asegura la obtención progresiva de la información en que se basa el programa analítico para cada una de las fases, de acuerdo a los objetivos de las mismas:

1. Dado que el objetivo de la **investigación exploratoria** es la confirmación de la existencia de contaminación en el emplazamiento en estudio, el programa de análisis químico deberá dirigir sus esfuerzos hacia la detección y cuantificación de aquellos compuestos cuya probabilidad de aparición es más elevada. Para ello se dispone de los resultados del estudio histórico, de la visita de campo y del análisis del medio físico, que proporcionan datos esenciales para confeccionar el programa analítico en esta fase exploratoria.
2. La **investigación detallada** busca la caracterización del emplazamiento en lo que a naturaleza y extensión de la contaminación se refiere. Es como su propio nombre indica, una investigación de detalle que no sólo se centra en los contaminantes cuya presencia ha sido confirmada en la fase de investigación exploratoria, sino que además, requiere de la detección de cualquier otro tipo de contaminación presente en el emplazamiento. Con este último fin, el programa de análisis químico deberá incluir toda una serie de determinaciones adicionales que incluyan aquellos parámetros, generalmente de amplio espectro, que con más frecuencia se detectan en los suelos contaminados.

3.4 DISEÑO DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO

3.4.1. ASPECTOS GENERALES

El diseño de un programa de análisis químico en el ámbito de la investigación de la contaminación del suelo debe desarrollarse fundamentalmente en función de la fase de investigación en curso. El objetivo de la etapa de investigación junto con la información previa disponible determinarán la estrategia analítica, estrategia que requiere de la consideración de los siguientes dos aspectos:

1. Selección de los parámetros químicos y físico-químicos objeto de análisis.
2. Selección de los métodos analíticos aplicables.

El programa de análisis químico, en lo que respecta a la selección de los parámetros químicos (y en ocasiones físico-químicos) que han de ser determinados, debe ajustarse al objetivo concreto de cada fase de investigación. No así la selección de los métodos analíticos que, si bien estará en parte influida por el grado de exactitud requerida por cada etapa de estudio, responde generalmente a la disponibilidad de, por una parte, la normativa adecuada y por otra parte, el equipamiento exigido para la aplicación de la norma.

Existe un tercer aspecto cuya inclusión en el diseño del programa analítico resulta imprescindible; la selección de los medios a analizar. El suelo y el agua subterránea son los medios que con más frecuencia son muestreados y posteriormente analizados. Es por ello que este capítulo ha restringido su ámbito de aplicación a los mencionados medios. No obstante no debe olvidarse la importancia del análisis de otro tipo de muestras como la fase gaseosa del suelo y otro tipo de medios de contacto de relevancia para el análisis de riesgos (residuos, agua superficial, agua potable de las conducciones, vegetales, tejidos animales, etc.).

El diseño del programa de análisis químico recae habitualmente sobre consultoras e ingenierías especializadas. Dispongan o no éstas de laboratorios propios, resulta imprescindible que exista un diálogo fluido entre los consultores encargados de la investigación y el personal del laboratorio, diálogo que redundará siempre en la mejora de la calidad de los resultados.

PUNTOS CLAVE DEL DISEÑO DEL PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO

- Es recomendable que consultores y personal de laboratorio discutan en detalle la estrategia de análisis antes de proceder a la toma de muestras
- El laboratorio debe confirmar los métodos de análisis que utilizará especificando los límites de detección adecuados para alcanzar los objetivos de la investigación
- El grado de precisión y exactitud que ofrezca el laboratorio debe ser compatible con los requerimientos analíticos de la investigación
- El laboratorio debe aconsejar al consultor en relación a la manipulación on-site, al almacenamiento y a la preservación de las muestras
- El consultor debe proporcionar al laboratorio información acerca de, en primer lugar, los posibles riesgos asociados a la manipulación de las muestras y, en segundo lugar, posibles exigencias de seguridad e higiene
- Junto a una división en fases de la investigación, puede resultar de utilidad la realización de los análisis por fases

3.4.2. SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS QUÍMICOS OBJETO DE ANÁLISIS

3.4.2.1. Investigación exploratoria

El objetivo de esta fase de investigación, como ya se ha indicado anteriormente, es doble; por un lado, la confirmación de la sospecha de contaminación formulada en base a los datos previos disponibles y por otro lado, la elaboración de la estrategia de la siguiente fase de investigación, la investigación detallada. Dada la trascendencia de estos dos objetivos en el proceso global de investigación, la preparación de un programa de análisis químico a este nivel, debe hacerse de una manera minuciosa.

En la fase de investigación exploratoria, las muestras de suelo y agua subterránea han de ser analizadas con el fin de detectar y cuantificar todos aquellos compuestos químicos considerados como sospechosos en base a la información previa disponible. Será precisamente la calidad de esta información la que va a definir la estrategia de análisis químico. En base a este criterio, es posible diferenciar dos situaciones:

- La información recopilada sobre el emplazamiento en estudio es insuficiente o inexistente. Pueden incluirse asimismo bajo este supuesto todos aquellos casos para los cuales, a pesar de disponer de datos para la elaboración de un programa analítico ajustado, se ha decidido ignorar

estos datos con la finalidad de comprobar su veracidad.

- La investigación preliminar ha proporcionado información de suficiente calidad para llevar a cabo un diseño de la estrategia de análisis químico ajustado a las características específicas del emplazamiento en estudio.

3.4.2.1.1. Programa de análisis químico para emplazamientos con información previa insuficiente

Esta *Guía Metodológica de Análisis Químico*, al igual que el resto de las guías metodológicas, circumscribe su ámbito de aplicación a aquellos emplazamientos sobre los que recae la sospecha de estar contaminados. Quedan fuera del ámbito de actuación los suelos comúnmente conocidos como «*no sospechosos*».

Cuando el estudio histórico, ha resultado deficiente en calidad de información, al no existir indicios en relación a los posibles contaminantes presentes en cualquiera de las fases del suelo (vertederos de codisposición, actividades industriales antiguas, etc.), el diseño del programa analítico debe abarcar un espectro predefinido de parámetros tanto individuales como globales, que asegure una probabilidad suficiente de detección de cualquier posible contaminación.

Como norma general, las sustancias móviles y los compuestos orgánicos volátiles se determinarán únicamente en el agua subterránea. Si el nivel freático se encuentra a una profundidad considerable, será necesario analizar muestras de suelo en busca de estos contaminantes.

Si la determinación de los parámetros de amplio espectro (por ejemplo, compuestos organohalogenados extraíbles) condujera a la obtención de concentraciones superiores al nivel de referencia, la investigación de laboratorio debería continuar con el fin de identificar y cuantificar los contaminantes individuales.

Tabla 5. Parámetros a determinar en muestras de suelo y agua subterránea en el supuesto de no disponer de información previa sobre el emplazamiento

Estrato superior de suelo (0-0,5 m)	Estrato inferior de suelo (0,5-2 m)	Agua subterránea
<ul style="list-style-type: none"> • Metales pesados (arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc) • Compuestos organohalogenados extraibles (EOX) • Aceite mineral • Hidrocarburos policíclicos aromáticos • Contenido de arcilla • Contenido de materia orgánica 	<ul style="list-style-type: none"> • Metales pesados (arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc) • Compuestos organohalogenados extraibles (EOX) • Aceite mineral • Hidrocarburos aromáticos volátiles e hidrocarburos halogenados volátiles • Contenido de arcilla • Contenido de materia orgánica 	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Conductividad eléctrica específica • Metales pesados (arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc) • Compuestos organohalogenados extraibles (EOX) • Hidrocarburos aromáticos volátiles e hidrocarburos halogenados volátiles • Índice de fenoles

Además de los parámetros químicos recogidos en la tabla 5, para cada tipo de suelo presente en el emplazamiento deberá determinarse el contenido de arcilla y de materia orgánica en una muestra (mixta) representativa. El objeto de estas dos medidas es el cálculo de los valores de referencia aplicables localmente. En el caso de que la contaminación estudiada haya sido causada exclusivamente por compuestos orgánicos, es posible prescindir de la cuantificación del contenido de arcilla.

3.4.2.1.2. Programa de análisis químico para emplazamientos con información previa suficiente

Se define como suelo sospechoso de estar contaminado todo aquel emplazamiento para el cual se ha confirmado, en base a los resultados del estudio

histórico o la visita de campo, los indicios de posible afección a la calidad del suelo. La existencia de tanques subterráneos de almacenamiento de combustible detectados bien en planos recogidos en el estudio histórico, bien en la visita de campo, puede ser un ejemplo de la confirmación de la sospecha señalada.

En este caso, la selección de los compuestos químicos a determinar en la fase de investigación exploratoria se basará en los datos recopilados, y más concretamente en dos aspectos: los resultados del estudio histórico y las observaciones sensoriales realizadas durante la visita de campo.

El conocimiento detallado de las actividades potencialmente contaminantes asentadas en el emplazamiento a lo largo de la historia constituyen una base firme sobre la que diseñar el programa analítico. Sin embargo, los resultados de las **observaciones sensoriales** deben ser interpretados con mayor cautela. Si bien la percepción sensorial (olor, color) puede proporcionar una valiosa información acerca de la naturaleza de la contaminación, a la vez que facilita el proceso de delimitación de las subáreas contaminadas reduciendo así el número de etapas requeridas en la fase de investigación detallada, presenta un número de inconvenientes que reducen su ámbito de aplicación.

Inconvenientes de las observaciones sensoriales

- El observador proporciona una opinión subjetiva
- En el caso de percepciones olfativas, el observador está fuertemente influenciado por la exposición, volviéndose progresivamente menos sensible
- Las percepciones olfativas pueden suponer un riesgo para la salud del observador
- La percepción visual está muy influenciada por el efecto de la matriz suelo

A pesar de la utilidad que este tipo de observaciones pueden tener en determinadas circunstancias (p.ej. contaminación producida por fugas de hidrocarburos), las limitaciones generales que presentan son considerables, por lo que se recomienda el empleo alternativo de métodos de detección en campo cuando sea necesario ajustar al máximo la estrategia de muestreo y el ulterior programa analítico. Aunque los resultados proporcionados por este tipo de técnicas no se obtienen tan rápidamente, su objetividad y fiabilidad constituyen dos grandes ventajas a favor de la utilización de estos métodos.

No cabe duda de que el **estudio histórico del emplazamiento** es la principal herramienta para seleccionar los compuestos contaminantes a analizar en el caso de suelos sospechosos. La experiencia demuestra que la calidad

global de la investigación es directamente proporcional al esfuerzo invertido en la realización de un estudio histórico exhaustivo. El conocimiento en profundidad de la evolución cronológica de los usos del suelo y su interrelación con las posibles alteraciones del mismo (ver *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*) permiten acotar con un grado aceptable de fiabilidad el número y el tipo de contaminantes que el programa analítico debe tener en cuenta. La información disponible sobre el proceso productivo en el caso de las ruinas industriales y las empresas actualmente en activo, y sobre la naturaleza de los residuos depositados, en el caso de los vertederos, es la clave para la elaboración de una estrategia de análisis químico capaz de satisfacer los requerimientos de esta fase de investigación.

**Datos de interés sobre el proceso productivo en solares industriales
(Estudio histórico)**

- Análisis de los procesos productivos
- Características, composición química y cantidades de materias primas, reactivos, productos elaborados y residuos generados
- Naturaleza de las emisiones a la atmósfera
- Combustibles utilizados

En la tabla 6 aparecen, a modo de ejemplo, los contaminantes que con mayor probabilidad aparecen en los suelos de algunas de las actividades industriales. Se recomienda consultar el Anexo II si se desea obtener información más detallada a este respecto. No obstante, la información que se recoge tanto en la tabla 6 como en el Anexo II es meramente orientativa y en ningún caso puede sustituir a la realización de un estudio histórico detallado.

Junto al conocimiento de los usos pasados del emplazamiento, el **uso futuro** o previsto es otro de los factores que juega un papel importante en la definición del programa analítico. La presencia en el suelo de determinadas sustancias contaminantes puede suponer, cuando se superan ciertos niveles, un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, riesgo directamente relacionado con las rutas de exposición preferenciales dependientes a su vez del uso. En base a este criterio es posible, como se recoge en la tabla 7, establecer una relación entre los compuestos contaminantes y el peligro que su presencia puede suponer

Tabla 6: Relación entre varios sectores industriales y los contaminantes más probables en el suelo

Sector industrial	Tipos de actividad industrial	Contaminantes más probables
Química	Fabricación de ácidos/bases Fabricación de tintes Fabricación de fertilizantes y pesticidas Fabricación de productos farmacéuticos Fabricación de pintura Tratamiento de la madera	Ácidos; bases; metales; disolventes (e.g. tolueno, benceno); fenoles, compuestos orgánicos específicos
Petroquímica	Refinerías de petróleo Patios de tanques Depósitos de almacenamiento de combustibles Destilerías de alquitrán	Hidrocarburos; fenoles; ácidos; bases y asbestos
Producción y transformación de metales	Primera producción de hierro Fabricación de acero Fundiciones Anodizado y galvanizado Construcción y desguace de barcos Chatarrerías	Metales; especialmente Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd y Pb; asbestos
Transporte	Garajes, fábricas de vehículos y talleres de mantenimiento Cocheras del ferrocarril	Combustibles; hidrocarburos; asbestos
Energía	Fábricas de gas Estaciones eléctricas	Combustibles (ej. carbón y polvo de coque); fenoles; cianuros; compuestos de azufre; asbestos
Extracción de minerales	Minas	Metales (e.g. Cu, Zn, Pb); gases (ej. metano); lixiviados
Otros	Puertos, muelles y embarcaderos Curtidurías Fábricas de caucho	Metales; compuestos orgánicos; metano; sustancias tóxicas, inflamables o explosivas

Nota: Pueden considerarse como contaminantes ubicuos los hidrocarburos, policlorobifenilos (PCBs), asbestos, sulfatos y algunos metales usados en pigmentos y recubrimientos. Estos pueden estar presentes en casi todos los emplazamientos.

3. Diseño del programa de análisis químico

para los objetos de la protección. Así, si se conoce el uso previsto del emplazamiento en estudio, se recomienda diseñar la estrategia de análisis químico teniendo siempre en cuenta que el análisis de riesgos (ver *Guía Metodológica de Análisis de Riesgos*), objeto final de la investigación de la calidad del suelo, requiere de datos cuantitativos que permitan relacionar, en la medida de lo posible, las concentraciones de contaminantes y el riesgo asociado a su presencia.

Tabla 7. Relación entre algunos posibles usos del suelo y los contaminantes a analizar

Riesgo (nota 1)	Usos del suelo	Análisis propuestos	
Ingestión directa de suelo contaminado (niños)	Jardines domésticos, áreas recreativas	- arsénico - cadmio - cromo - mercurio	- cianuro libre - PAHs - fenoles - sulfato
Absorción de contaminantes por los cultivos (nota 2)	Jardines domésticos, huertas y suelo agrícola	- cadmio (nota 3) - plomo (nota 3)	
Fitotoxicidad (notas 2 y 3)	Cualquier uso que permita el cultivo	- cobre - níquel - zinc	
Ataque a materiales de construcción e infraestructuras	Áreas residenciales, edificios comerciales e industriales	- sulfato - sulfuro - cloruro	- sustancias oleaginosas y bituminosas - fenoles - aceites minerales - amonio
Fuego y explosión	Cualquier uso relacionado con la construcción de edificios	- metano - azufre	- materiales potencialmente combustibles (polvo de carbón, aceite, alquitran, brea)
Contacto con los contaminantes durante los trabajos de demolición, limpieza y construcción	Peligros a corto plazo a investigadores y trabajadores en el emplazamiento	- PAHs - fenoles - asbestos	- sustancias oleaginosas y bituminosas - materiales radiactivos
Contaminación de agua superficial y subterránea (nota 2)	Cualquier uso que pueda producir la contaminación del agua	- fenoles - cianuro - sulfato - metales solubles	

Nota 1: Los peligros listados no son excluyentes mutuamente. Podría ser necesario tener en consideración las combinaciones de varios peligros.

Nota 2: Debe medirse el pH del suelo, ya que afecta a la magnitud de estos peligros.

Nota 3: La absorción de metales perjudiciales o fitotóxicos para las plantas depende de la forma en que estén presentes estos elementos en el suelo. Puede ser necesario determinar las formas específicas si las concentraciones totales presentes indican la existencia de un posible riesgo.

La estrategia de selección de los compuestos químicos en base a la investigación histórica es la tendencia más extendida en la actualidad. Sin embargo, existen países entre los que se encuentran los Estados Unidos, que propugnan la utilización de las llamadas listas de **contaminantes prioritarios**, esgrimiendo como argumento clave el hecho de que contaminantes ausentes en los resultados de la investigación histórica pueden encontrarse en altas concentraciones en el suelo, bien sea por el vertido incontrolado y clandestino de residuos, bien por otros motivos. La caracterización de la alteración del suelo en base a listas de contaminantes prioritarios exige la aplicación de rígidos protocolos de muestreo y análisis elaborados de una forma genérica, de modo que una gran parte de los contaminantes resultan totalmente irrelevantes en relación al uso pasado del emplazamiento en estudio. Además, los costes derivados de la utilización de estos protocolos, se elevan de una forma desorbitada en relación a los derivados de la primera estrategia definida.

3.4.2.2. Investigación detallada

Los objetivos de la investigación detallada, tanto si la contaminación se distribuye en el emplazamiento de una forma homogénea como si lo hace heterogéneamente, consisten, en primer lugar, en la determinación de la naturaleza, concentración y extensión (en el plano horizontal y en el plano vertical) de la contaminación, y en segundo lugar, en la recopilación de información sobre la naturaleza del suelo en el emplazamiento, todo ello dirigido hacia la obtención de datos cualitativos y cuantitativos que permitan la realización de un análisis de riesgos.

El programa de análisis químico habrá de diseñarse por lo tanto, en esta fase de investigación, de tal forma que se alcancen ambos objetivos satisfactoriamente.

3.4.2.2.1. Análisis de muestras de suelo

Las muestras de suelo tomadas en el transcurso de la investigación detallada deberán ser analizadas, como ya se ha mencionado anteriormente, con el fin de obtener datos fiables acerca de dos aspectos directamente relacionados con los objetivos de esta fase de investigación.

- Contenido de compuestos contaminantes sospechosos.
- Caracterización general del suelo.

Para la definición de una estrategia adecuada en relación al primero de estos puntos, la determinación del **contenido de compuestos contaminantes sospechosos**, se dispone con la información proporcionada por la fase de investigación exploratoria. Será la interpretación de los resultados analíticos obtenidos en esta fase de investigación la que permitirá delimitar de forma más precisa el espectro de contaminantes sospechosos. Se mantendrá dentro de la «*lista de contaminantes sospechosos*» cualquier compuesto químico que haya sido detectado en concentraciones superiores al nivel de referencia en la fase de investigación exploratoria.

El objetivo de la **caracterización general** del suelo es a su vez doble. Por un lado, persigue la determinación en las muestras de suelo de una serie de compuestos químicos que aún no habiendo sido catalogados como sospechosos, aparecen con una frecuencia alta en emplazamientos contaminados. Estas medidas complementarias se dirigen hacia la detección de otros tipos de contaminación que hayan podido pasar desapercibidos en la fase de investigación anterior. Por otro lado, la caracterización general del emplazamiento requiere la cuantificación de una serie de propiedades importantes del suelo, cuyo conocimiento va a permitir una interpretación más correcta de los resultados en lo que se refiere a la predicción de la dispersión de la contaminación y a la exposición que puede resultar de ésta, facilitando el proceso de análisis de riesgos.

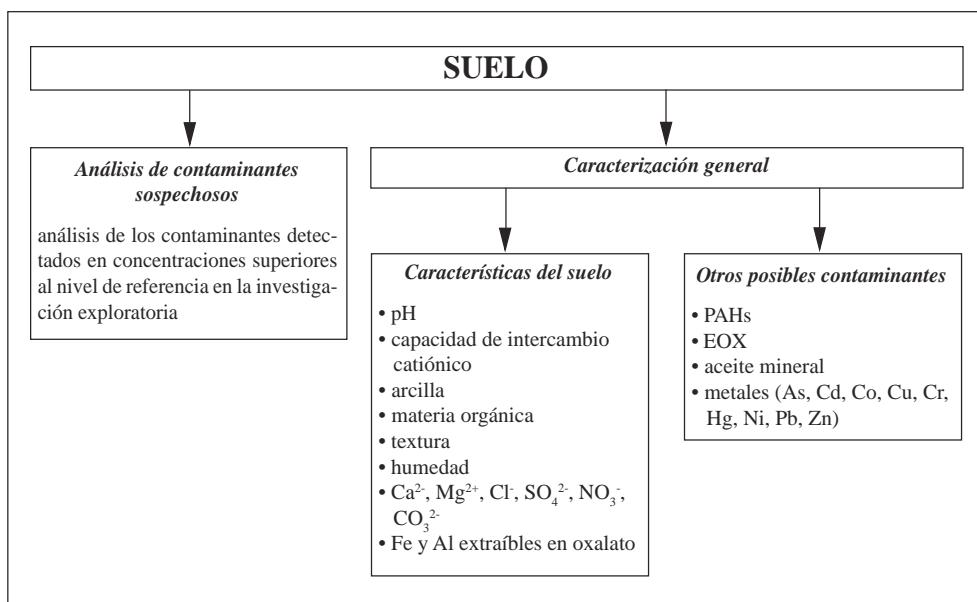


Figura 3: Esquema del programa de análisis químico para muestras de suelo en la fase de investigación detallada

Si bien los contaminantes considerados como sospechosos habrán de ser determinados en muestras individuales (ver *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*), la caracterización general se llevará a cabo sobre una muestra mixta, representativa de cada tipo de suelo o estrato presente, siempre y cuando sea posible diferenciar algún tipo de estratificación. En estas muestras mixtas deben determinarse los siguientes compuestos químicos o parámetros:

Posibles contaminantes	<ul style="list-style-type: none"> • Metales pesados (arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc) • Hidrocarburos policíclicos aromáticos • Hidrocarburos organohalogenados extraíbles (EOX) • Cianuro • Aceite mineral
Características del suelo	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Capacidad de intercambio catiónico • Arcilla • Materia orgánica • Textura • Humedad • Contenido de calcio, magnesio, cloruro, sulfato, nitrato, carbonato • Hierro y aluminio extraíbles en oxalato

En el caso de que alguno de los posibles contaminantes sea detectado en concentraciones superiores al nivel de referencia, la investigación detallada deberá incluir estos compuestos en la lista de contaminantes sospechosos, extendiendo el programa analítico a su determinación en las muestras individuales. Si además, la concentración de alguno de los parámetros de grupo (por ejemplo, compuestos organohalogenados extraíbles) excediera el nivel de referencia correspondiente, sería necesario la identificación y cuantificación de compuestos contaminantes individuales.

Cuando sean interpretados los resultados de los análisis llevados a cabo sobre muestras mixtas no debe olvidarse el factor de dilución que éstos presentan.

3.4.2.2.2. Análisis de muestras de agua subterránea

Al igual que las muestras de suelo, el agua subterránea debe ser analizada en busca tanto de contaminantes sospechosos como de otros compuestos químicos no detectados en la fase de investigación exploratoria, que pudieran estar presentes.

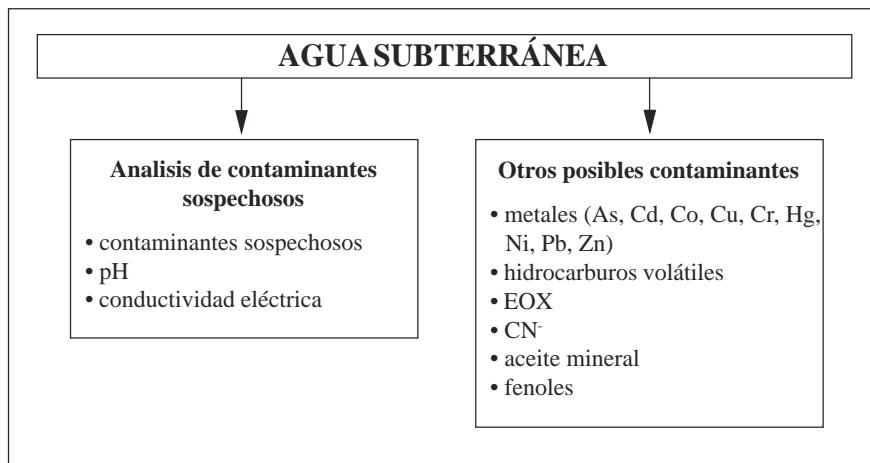


Figura 4. Esquema del programa de análisis químico para muestras de agua subterránea en la fase de investigación detallada

En esta fase de investigación, además de los compuestos contaminantes sospechosos, resulta imprescindible la determinación del pH y de la conductividad eléctrica en las muestras individuales. La determinación de estos dos parámetros debe realizarse *in situ* e inmediatamente después de haber tomado las muestras.

Para detectar la contaminación eventualmente producida por otros posibles contaminantes que hayan podido pasar inadvertidos en el estudio histórico, se requiere la determinación, en muestras individuales de agua subterránea, de algunos otros parámetros químicos como metales, hidrocarburos volátiles, EOX, CN⁻, aceite mineral y fenoles.

En el caso de que la concentración de algunos de estos parámetros superara el nivel de referencia debería incluirse el correspondiente parámetro en el protocolo general de investigación detallada. Si se produjera esta circunstancia para un parámetro de amplio espectro (por ejemplo, EOX) sería necesario la identificación y cuantificación de los contaminantes individuales.

3.4.3. SELECCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

De acuerdo a las necesidades prácticas, los procedimientos de medida en materia de análisis químico pueden dividirse en tres grandes grupos:

- a. Medidas de campo que pueden realizarse *in situ*
- b. Métodos de laboratorio para parámetros de amplio espectro
- c. Métodos de laboratorio para compuestos específicos

a. Medidas de campo que pueden realizarse *in situ*

En la mayoría de las investigaciones, las muestras son enviadas al laboratorio para ser sometidas a un programa de análisis prediseñado. Sin embargo, existen algunas circunstancias en las que se recomienda la aplicación de ensayos *in situ*, de naturaleza bien cuantitativa o semicuantitativa. Entre estas circunstancias pueden mencionarse las siguientes:

- determinación y evaluación inicial de contaminantes (como gases tóxicos o inflamables) detectados durante la visita de reconocimiento y que pueden suponer un riesgo para los trabajos de investigación o recuperación que posteriormente se realicen sobre el emplazamiento;
- determinación de contaminantes o propiedades del suelo de que cambien rápidamente en el tiempo una vez que la muestra ha sido tomada, entre las que se pueden mencionar el pH, la conductividad eléctrica específica, el oxígeno disuelto o la turbidez de las muestras líquidas;
- análisis rápido de suelo o materiales de relleno excavados durante la recuperación de un emplazamiento con el fin de determinar su destino final.

Análisis de gases *in situ*

Debe concederse una especial atención a la determinación *in situ* de la composición gaseosa, tanto de la atmósfera general del emplazamiento como del propio aire del suelo. Se detectan de esta manera gases muy reactivos, como el sulfídrico y otro tipo de contaminantes que se puedan encontrar en fase gaseosa (compuestos aromáticos volátiles, disolventes, hidrocarburos volátiles, etc.), con seguridad y sin pérdidas de muestra, proporcionando una información inmediata que puede aplicarse directamente al diseño del programa de muestreo y análisis. Aunque la utilización de ensayos cualitativos o semicuantitativos (p.ej. tubos colorimétricos) es la práctica más comúnmente utilizada, cuando se requiera la medida y monitorización en lugar de únicamente la detección, es también posible analizar gases *in situ* haciendo uso de un laboratorio móvil. En este caso, el equipo de medida puede conectarse a los puntos de muestreo a través de un entubado que permite conseguir un registro continuo de los cambios en la calidad de los gases.

Es esencial tener un especial cuidado al elegir y utilizar los ensayos *in situ* e instrumentos portátiles y sobre todo, al interpretar los resultados que con ellos se obtienen. Los resultados negativos no siempre pueden tomarse como una prueba concluyente de que no existe riesgo y de igual manera, un resultado positivo puede no proporcionar la suficiente información cuantitativa

como para la realización de una evaluación fiable.

Análisis de muestras líquidas *in situ*

Para el análisis *in situ* de muestras líquidas se utilizan habitualmente analizadores portátiles de lectura directa que suelen estar fundamentados en propiedades electroquímicas. Estos equipos pueden ser utilizados para medir algunas propiedades que cambian rápidamente una vez que la muestra ha sido extraída y expuesta a la atmósfera. Entre las propiedades que generalmente se determinan de esta manera se encuentran el pH, la conductividad eléctrica, la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto y la concentración de amonio.

Al contrario de lo que ocurre con los gases, los resultados obtenidos por aplicación de estas técnicas sobre muestras líquidas serán al menos tan exactos como los obtenidos para muestras que hayan sido sometidas *in situ* a un procedimiento de preservación para su posterior análisis en el laboratorio, siempre que se preste una especial atención a la elección y al modo de empleo del equipo. En consecuencia, siempre que sea posible, este tipo de determinaciones deberán realizarse *in situ*.

Análisis de muestras sólidas *in situ*

Las muestras sólidas son en general, más estables que las líquidas lo que significa que los análisis sólo se llevarán a cabo *in situ* cuando sea imprescindible una caracterización rápida del material. En este caso los análisis se realizan generalmente en laboratorio móvil ya que las muestras sólidas necesitan habitualmente de un pretratamiento previo al proceso de medida.

Actualmente están disponibles algunos kits para la determinación *in situ* de determinados compuestos como hidrocarburos, compuestos aromáticos y otros compuestos orgánicos (p.ej. policlorobifenilos). Estos kits pueden ser utilizados como indicadores del nivel general de contaminación para el screening de este tipo de compuestos en muestras de suelo. El coste de los análisis mediante kits puede reducirse hasta un cuarto del coste de los mismos análisis en laboratorio. La utilización de detectores de ionización de llama (FID) o de ionización fotométrica (PID) portátiles para el screening de hidrocarburos volátiles puede ser de gran ayuda a la hora de acotar las áreas en las que tomar muestras para su análisis en laboratorio.

Análisis de radioactividad *in situ*

La contaminación del suelo por sustancias radioactivas es un tipo de alte-

ración que no se encuentra habitualmente en la Comunidad Autónoma del País Vasco. No obstante, si en algún caso la investigación histórica apuntara la posibilidad de que existiera este tipo de contaminación, resultará esencial la adopción de las precauciones necesarias y la realización de los ensayos por personal especializado.

b. Métodos de laboratorio para parámetros de amplio espectro

Se consideran como métodos de amplio espectro aquellos que se utilizan para la determinación de parámetros globales, es decir, parámetros representativos de un grupo de sustancias que comparten propiedades similares en algún sentido (por ejemplo aceite mineral, compuestos organohalogenados extraíbles o índice de fenoles). Tales determinaciones proporcionan una herramienta útil en las primeras fases de la investigación, en especial cuando el suelo en estudio haya sido clasificado como no sospechoso, o la información disponible acerca de la historia y las actividades desarrolladas en el emplazamiento resulta insuficiente para diseñar un programa detallado de análisis. Los métodos de amplio espectro se utilizan asimismo en la caracterización general del emplazamiento incluida dentro de la fase de investigación detallada. Esta es una manera de determinar el tipo de contaminación presente evitando los altos costes que conllevaría una aproximación al problema en base a la cuantificación de contaminantes individuales. Sin embargo, no debe olvidarse que este tipo de análisis proporcionan únicamente una información aproximada acerca de la gravedad de la contaminación y que no siempre es fácil valorar los resultados obtenidos.

c. Métodos de laboratorio para compuestos específicos

En los últimos años se está haciendo una utilización creciente de los métodos de análisis *in situ*, utilización originada por el rápido perfeccionamiento del instrumental empleado en la realización de este tipo de medidas. No obstante, estos procedimientos se limitan a un número reducido de parámetros, en muestras gaseosa y líquidas preferentemente, para los que su exactitud y precisión están comprobados. Para el estudio de suelos contaminados, la práctica más habitual, sin lugar a dudas, es el traslado de las muestras a un laboratorio en el que éstas sean investigadas con el detalle necesario.

Métodos de laboratorio para gases

La determinación de la composición en algunos gases, tanto de la atmósfe-

ra general del emplazamiento como del aire contenido en el suelo, es una de las medidas que con mayor frecuencia se realiza *in situ*. A pesar de esto, los equipamientos disponibles no siempre son capaces de alcanzar los objetivos de identificación de compuestos específicos o de exactitud requeridos, por lo que las muestras a estudiar deben ser trasladadas a un laboratorio cualificado para su análisis.

Contrariamente a las muestras líquidas o sólidas, los gases no requieren, por lo general, ningún tratamiento químico especial para su preservación. Un aspecto de la manipulación de muestras gaseosas de gran importancia es la elección de los recipientes óptimos para su conservación, es decir, recipientes que eviten toda posibilidad de fuga o contaminación. Normalmente se utilizan para la mayoría de los gases y vapores, contenedores metálicos que pueden estar presurizados si es necesario. No se recomienda el uso de recipientes de plástico o goma básicamente por dos razones; son relativamente permeables a muchos gases y además tienen tendencia a adsorber vapores.

En el laboratorio las muestras gaseosas pueden ser analizadas, o bien directamente mediante la instrumentación adecuada, o bien tras ser adsorbidos en líquidos o sólidos. No obstante es necesario mencionar que el método de desorción puede introducir desviaciones causadas por la recuperación incompleta de los componentes, hecho que ha de tenerse en cuenta en los resultados.

El análisis de gases y vapores es una práctica muy corriente en la investigación de la calidad del suelo, a pesar de lo cual, aparte de los aspectos metodológicos, presenta algunas diferencias importantes en relación al tratamiento que actualmente se da a la determinación y evaluación de la concentración de compuestos contaminantes en las fase sólidas y líquidas del suelo.

Actualmente existen en numerosos países estándares de calidad cuantitativos tanto para la fase sólida del suelo como para el agua subterránea pero en ningún caso para gases y vapores. Como se explica en detalle en los documentos de esta serie relativos a la derivación de Valores Indicativos de Evaluación (VIE) estos estándares se fijan en función del riesgo que una determinada concentración en el suelo o en el agua subterránea supone para la salud pública o para el medio ambiente. Este mismo principio se utiliza para las concentraciones de gases peligrosos pero el tratamiento específico que se aplica en este caso es algo distinto. El estudio de afecciones a la salud pública originados por inhalación de gases tóxicos tiene ya una larga tradición, por lo que existen a este respecto recomendaciones y reglamentos que permiten establecer la peligrosidad de la situación sin acudir específicamente a la reglamentación de suelos.

En relación al riesgo de explosión causado por las altas concentraciones de gases como metano o hidrógeno, existen normativas que si bien no han sido desarrolladas específicamente para las circunstancias de contaminación del suelo, pueden ser igualmente utilizadas.

Métodos de laboratorio para líquidos

La calidad de las aguas, y en particular las superficiales, es uno de los aspectos medioambientales que más tempranamente despertó la preocupación de la sociedad. Esta inquietud se ve fácilmente justificada en base al uso directo que el ser humano hace de este recurso en forma de agua potable. La normativa de preservación, pretratamiento y análisis de muestras líquidas, generalmente acuosas, se encuentra aunque en constante evolución, en un avanzado estado de desarrollo por lo que salvo excepciones ya comentadas anteriormente, no será objeto de esta guía metodológica.

Métodos de laboratorio para muestras de suelo

Se recomienda, para la determinación de los parámetros químicos exigidos por el programa analítico diseñado para la caracterización de un emplazamiento contaminado en lo que a análisis de muestras de suelo se refiere, la utilización de la normativa que se indica en la tabla 8 o cualquier otro protocolo estándar que haya sido adecuadamente validado mediante la utilización del correspondiente material de referencia, a través de la participación en ejercicios interlaboratorio de prestigio reconocido, o en el caso de que ninguna de las dos anteriores alternativas fuera viable, mediante la realización de ejercicios internos de validación.

Tabla 8. Normas de referencia para el análisis de muestras de suelo

Parámetro	Norma	Título de la norma de referencia
Conservación de muestras de suelo	NEN 5742	Bodem. Monterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtlige organische verbindingen en fysisch-chemische bodemkenmerken Suelo. Toma de muestras de suelo y sedimento para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades fisicoquímicas
	NEN 5743	Bodem. Monterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van vluchtlige verbindingen Suelo. Toma de muestras de suelos y sedimentos para la determinación de compuestos volátiles

3. Diseño del programa de análisis químico

Parámetro	Norma	Título de la norma de referencia
Conservación de muestras de agua subterránea	NEN 5744	Bodem. Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische eigenschappen Suelo. Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades fisicoquímicas
	NEN 5745	Bodem. Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen Suelo. Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de compuestos volátiles
Acondicionamiento de las muestras	ISO 11464	Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analysis Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras para el análisis físico químico
Humedad y peso seco	ISO 11465	Soil quality. Determination of dry matter and water content on a mass basis-Gravimetric method Calidad del suelo. Determinación del peso seco y del contenido de agua en masa-Método gravimétrico
pH	ISO 10390	Soil quality. Determination of pH Calidad del suelo. Determinación del pH
Materia orgánica		«Carbono orgánico oxidable». Métodos oficiales de análisis del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1986)
Arcilla	ISO/DIS 11277	Soil quality. Determination of particle size distribution in mineral soil material- Method by sieving and sedimentation Calidad del suelo. Determinación de la distribución del tamaño de partícula en suelo-Método de tamizado y sedimentación
Extracción de metales	ISO 11466	Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia. Calidad del suelo. Determinación de elementos traza solubles en agua regia
Cadmio, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo, zinc	ISO/CD 11047	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica de llama y sin llama
Arsénico	NEN 5760	Bodem. Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur Suelo. Determinación del contenido de arsénico por espectrometría de absorción atómica (técnica de generador de hidruros) tras digestión con ácido nítrico y ácido clohídrico
Mercurio	NEN 5764	Bodem. Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat by 140C onder druk Suelo. Determinación del contenido de mercurio en suelos por espectrometría de absorción atómica en vaso de digestión de PTFE a 140C y presión

Parámetro	Norma	Título de la norma de referencia
Cianuro		Extracción. Según metodología consensuada por el equipo redactor de esta guía.
	SM 4500-CN	Cianuro
Pesticidas organo-clorados y PCBs	NEN 5734	Bodem. Gaschromatografische bepaling van de gehalte aan organochloor-bestrijdingsmiddelen (OCB's) en polychlo-orbifenylen (PCB's) in grond Suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos en suelos
Aceite mineral	NEN 5733	Bodem. Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infraroodspectrofotometrie en gaschromatografie Suelo. Determinación del contenido de aceite mineral en suelo mediante espectrofotometría infrarroja y cromatografía de gases
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	NEN 5731	Bodem. Bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedruk-vloeistof-chromatografie Suelo. Determinación de la concentración de diez hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante cromatografía líquida de alta presión
EOX	NEN 5735	Bodem. Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige, met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogenverbindingen (EOX) Suelo. Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados (EOX) no volátiles extraíbles en acetona y éter de petróleo
Compuestos orgánicos volátiles	EPA 5030	Purge and trap Purga y trampa
	EPA 8021A	Halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and electrolytic conductivity detectors in series: capillary column technique Determinación de compuestos halogenados volátiles por cromatografía de gases con detectores de fotoionización y conductividad electrolítica en serie: técnica de columna capilar
	EPA 8260A	Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique Determinación de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS): técnica de columna capilar
Índice de fenoles Fenoles individuales		Extracción. Según metodología consensuada por el equipo redactor de esta guía metodológica
	ISO 6439	Determination. Water Quality. Determination of Phenol Index Calidad del agua - Determinación del índice de fenoles
	EPA 8040	Phenols by gas chromatography Fenoles por cromatografía de gases

3. Diseño del programa de análisis químico

Para el análisis de otros parámetros no mencionados en la tabla, se recomienda la utilización de la normativa ISO cuando esté disponible. En su defecto podrán utilizarse otros estándares siempre y cuando hayan sido adecuadamente validados. Todos los análisis de muestras de suelo deberán llevarse a cabo de acuerdo a los principios de aseguramiento y control de la calidad descritos en el apartado correspondiente de esta guía.

Los análisis de contraste incluidos en el programa de control de calidad deberán realizarse de acuerdo a las correspondientes normas de referencia.

4. CONTROL DE CALIDAD

4.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de la investigación de la calidad del suelo no es otro que proporcionar datos para, en primer lugar, valorar si la contaminación del suelo supone o puede suponer riesgo para la salud humana o para el funcionamiento de los ecosistemas y, en segundo lugar, tomar decisiones acerca de las medidas de recuperación cuya adopción se considere necesaria en el emplazamiento. Es imprescindible en consecuencia que los resultados de la investigación sean fiables ya que, de las decisiones adoptadas en base a ellos pueden derivarse consecuencias económicas y ambientales de gran trascendencia.

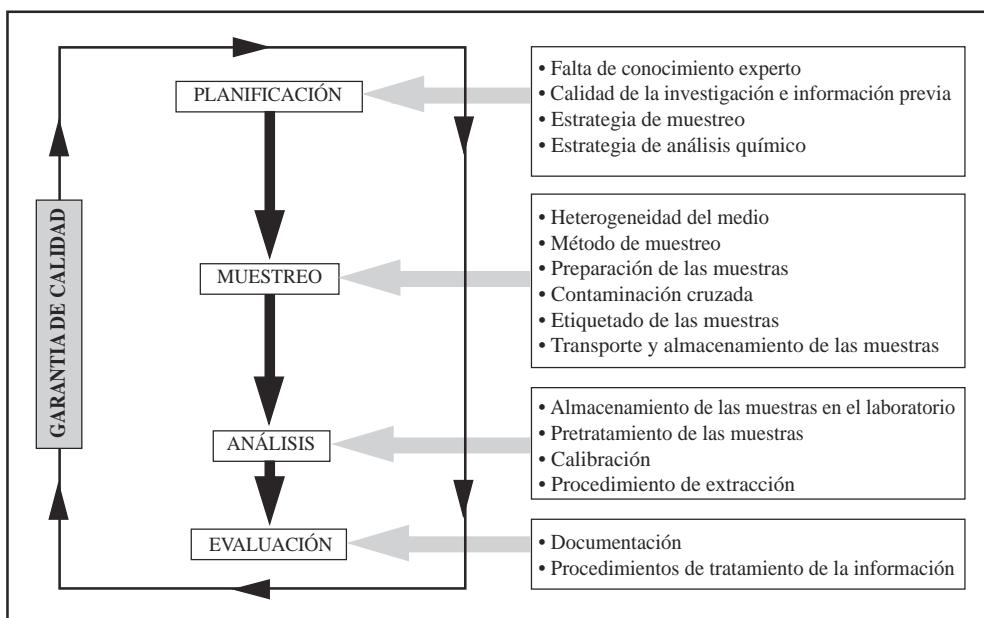


Figura 5. Algunos factores que afectan a la calidad de los datos en las diferentes fases de la investigación de la calidad del suelo

La calidad de los datos finales de análisis se ve afectada no sólo por las actividades que habitualmente se llevan a cabo en el laboratorio sino también por operaciones que se realizan con anterioridad y posterioridad a éstas. En este capítulo se proporcionarán algunas recomendaciones tendentes a mejorar la calidad general de los datos que se utilizan para valorar el grado de contaminación del suelo.

4.2. PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD EN LA OPERACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS DE SUELO

4.2.1. INTRODUCCIÓN

La toma de muestras ambientales para su análisis es una cuestión compleja cuyo grado de variación es tan grande como numerosas las sustancias y lugares en los que se lleva a cabo. La operación de toma de muestras de suelo no sólo implica obtener una fracción representativa del lugar a analizar, sino que la misma debe ser manipulada de forma que no haya pérdida de información, o sea ésta minimizada.

Dado que raras veces se conoce el valor real de la concentración de la sustancia investigada en la muestra a analizar, todo el procedimiento de muestreo debe de ser comprobado con el fin de determinar cualquier fuente de error en el mismo. Pese a que el empleo de métodos estadísticos permite evaluar el grado de error, su disminución precisa de medidas específicas de control.

El programa de control de calidad tiene como objetivo determinar las medidas de control necesarias para minimizar los errores de los resultados finales. Para conseguirlo, todos los aspectos del programa de muestreo deben ser planeados con detalle, siendo necesario documentar todas las etapas del mismo. Los registros del proceso de toma de muestras deben establecer claramente los pasos realizados, quién los realizó y las circunstancias en las que se llevaron a cabo. De esta forma, la calidad del proceso puede ser evaluada a partir de la documentación generada.

Objetivos del control de calidad del proceso de muestreo
<ul style="list-style-type: none">• Dar cuenta detallada de las razones en las que se basan las decisiones acerca de la elección del número de puntos, su situación y el momento y periodicidad del muestreo.• Asegurar la integridad de las muestras, o de los analitos, durante el proceso de muestreo y transporte.• Garantizar la existencia de una documentación completa de todos los pasos llevados a cabo. Ello permite comprobar el cumplimiento de los protocolos establecidos, las posibles desviaciones y la justificación de las mismas. Es importante que los registros de las sucesivas etapas mantengan una coherencia entre sí.

4.2.2. ERRORES EN EL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS

Las principales fuentes de error en el proceso de obtención de la muestra se pueden agrupar en cuatro apartados

1. Proceso de toma de muestra. Abarca todo lo relacionado con el proceso de obtención de la muestra en sí. Los aspectos más relevantes a controlar son los siguientes:

- *Actividades previas al trabajo de campo*, como la comprobación y calibrado de equipos, limpieza y embalaje de los envases, etc.
- *Origen de la muestra*. La determinación del lugar, período de toma, y demás condiciones de muestreo se realizará de acuerdo con el protocolo establecido, y basándose en las hipótesis de trabajo del proyecto a realizar.
- *Metodología de muestreo*. Las técnicas y el equipamiento de toma de muestras deben ajustarse, tanto a los objetivos del muestreo, como a las características del suelo a estudiar. Las desviaciones en este aspecto pueden hacer que la muestra sea inútil para el fin previsto.
- *Análisis realizados en el campo*. En el caso de parámetros determinados *in situ* las condiciones de trabajo hacen que las desviaciones del protocolo puedan originar amplios errores. En ocasiones resulta imprescindible registrar datos auxiliares como temperatura, condiciones meteorológicas, etc. de gran importancia en la interpretación final de los datos.
- *Conservación de la muestra*. El lapso de tiempo debido al traslado de la muestra hasta el laboratorio exige, en numerosas ocasiones, que se garantice la conservación de la muestra mediante el establecimiento de un ambiente adecuado (aditivos químicos, baja temperatura, oscuridad, etc.).

2. Transporte y preparación. El proceso de traslado de la muestra desde el campo hasta el laboratorio de análisis debe de garantizar, no sólo la integridad de la muestra, sino también la continuidad de los mecanismos de control. Para ello es preciso elaborar protocolos acerca de las características de los recipientes de transporte, la forma de identificación de los mismos y las condiciones de transporte.

3. Factor humano. La falta de preparación o los descuidos debidos a la inexperiencia o la desidia pueden dar lugar a una pérdida irreversible de información. Un programa de formación adecuado, junto a la estricto segui-

miento de los protocolos permite paliar estos efectos.

4. Documentación. Es imprescindible que, en cualquier momento, se pueda reconstruir la historia de las muestras analizadas. Por ello, los protocolos de todas las operaciones realizadas deben especificar claramente la información de la misma que debe ser registrada, así como la forma de hacerlo. De esta manera, cualquier anomalía podrá ser rastreada hasta su origen. Otro aspecto importante de la documentación es su papel como garante de la identidad de la muestra y su conservación, especialmente en lo referente a la cadena de custodia.

4.2.3. CONTROL DE CALIDAD EN EL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS

Las principales *precauciones* a tomar durante el proceso de toma de muestra son las siguientes:

1 - El material necesario para la operación debe ser limpiado y comprobado cuidadosamente antes de la salida. Los equipos empleados para la medida de parámetros en campo deberán de ser previamente comprobados en laboratorio, al igual que los patrones que se emplearán en el calibrado de campo. Merecen especial atención los recipientes en los que se guardará la muestra de suelo recogida cuya limpieza deberá ser verificada.

2- La localización del punto de muestreo debe ser registrada, bien en un mapa, bien tomando referencias visuales, de forma inequívoca. Debe ser lo suficientemente detallada como para que sea posible tomar otra muestra en el mismo punto en caso de que fuera necesario.

3- Las muestras de suelo deben ser extraídas de la forma adecuada, siguiendo rigurosamente el protocolo de muestreo, tanto en los aspectos referentes a la toma en sí, como en lo referente al lavado del material. Si es factible, el analista deberá supervisar el proceso.

4- Los criterios de eliminación de materiales extraños (vidrio, piedras,...) deberán ser claros y decididos con antelación.

5- Cualquier operación que se realice sobre la muestra deberá ser rigurosamente documentada, siguiendo los protocolos al efecto. La realización de análisis *in situ* también se llevará a cabo siguiendo rigurosamente los protocolos correspondientes.

4. Control de calidad

6- Los recipientes que contienen las muestras deben ser etiquetados con claridad, de forma indeleble, con el código de identificación de la muestra, la fecha y el punto de muestreo. Deben evitarse las notaciones difíciles de des-cifrar, o que puedan llevar a confusión.

7- Las muestras de suelo no son inertes, por lo que la demora hasta el momento del análisis debe ser reducida al mínimo. En todo caso, los analitos mas sensibles serán preservados de acuerdo a los protocolos de conservación de muestras.

8- Debe comprobarse que todos los materiales utilizados en la toma de muestras no producirán interferencias en el análisis de la misma. Para ello es preciso emplear blancos de control.

9- La información asociada a cada muestra de suelo debe ser registrada en el campo.

Información mínima sobre las muestras a registrar en campo
<ul style="list-style-type: none">• Código de identificación de la muestra• Proyecto en el que se enmarca la muestra• Identificación del punto de muestreo• Localización del punto de toma de muestra• Fecha y hora de la toma de muestra• Condiciones meteorológicas• Parámetros de toma de muestra (profundidad, dimensiones...)• Referencia del instrumental y método empleado• Descripción sumaria (de visu) de la muestra• Nombre del personal que ha participado en la operación• Enumeración de los incidentes producidos durante el proceso de toma de muestra• Cualquier tipo de información de interés relacionado con la muestra o el proceso de toma de la misma

4.2.4. CONTROL DE CALIDAD DEL TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS

El transporte y manipulación de las muestras de suelo se llevará a cabo de forma que se mantenga su integridad y se evite cualquier pérdida o alteración de la misma. Para ello deben de tomarse las siguientes precauciones:

1- En las muestras que precisan tratamiento especial (refrigeración, aditivos...) se garantizará la continuidad del tratamiento durante todo el período que dura el transporte.

2- Los envases con la muestras individuales serán introducidos en recipientes mayores de forma que se impida cualquier pérdida, contaminación o alteración durante el transporte.

3- Los recipientes en los que se lleva a cabo el transporte deben ser estancos y resistentes. Se recomienda que sean de madera o metal. Si van a ser enviados por vía comercial, se tendrá en cuenta las posibles limitaciones por peso, dimensiones y seguridad.

4- Dentro del recipiente, las muestras irán empaquetadas con un relleno aislante que las inmovilice. El espesor mínimo recomendado es de 25 mm en los laterales y 50 mm en el fondo.

5- Las muestras mantendrán la misma orientación en la que fueron tomadas.

6- Los recipientes en los que se realiza el traslado deberán estar clara y visiblemente identificados, de forma indeleble. Además, debe existir una etiqueta o documento asociado al mismo que contenga la siguiente información:

Información de la etiqueta o documentación de las muestras
<ul style="list-style-type: none">• Proyecto en el que se enmarcan las muestras• Identificación de los puntos de muestreo• Fecha de la toma de muestra• Número de muestras contenidas en el recipiente• Instrucciones para la manipulación del recipiente• Indicaciones de cualquier necesidad especial para la conservación o el análisis de las muestras• Registro del personal a cargo de las muestras y documentación de las entregas sucesivas realizadas• Enumeración de los incidentes producidos durante el transporte• Cualquier tipo de información relacionada con el proceso de transporte

4.2.5. CONTROL DE CALIDAD DEL FACTOR HUMANO

La falta de preparación del personal puede influir de forma decisiva, por lo que todas la personas que intervienen en el proceso de toma de muestras

deben estar al tanto de la necesidad de mantener el nivel de calidad del mismo y de la importancia de documentar el proceso completo. Para ello es necesario que los operadores dispongan de la cualificación y formación necesaria.

Es importante recalcar que las operaciones se realicen siguiendo los protocolos establecidos. Por ejemplo, no hay que confundir un muestreo irregular con uno aleatorio, y el operador debe comprender la importancia que tiene el seguir fielmente un esquema aparentemente no sistemático (aleatorio).

4.2.6. CONTROL DE CALIDAD DE LA DOCUMENTACIÓN

Para un control estricto de la calidad, o en casos en los que puede haber connotaciones legales, es necesario que se mantenga la integridad de la cadena de custodia. Esta se define como el procedimiento, y la documentación resultante, que demuestra la existencia de un control ininterrumpido, de la muestra desde su toma hasta su entrega final en el laboratorio. De esta forma se puede verificar, no sólo el origen de la muestra, sino también que no ha sido alterada o manipulada durante el proceso de obtención y transporte.

La cadena de custodia de la muestra asegura la integridad y continuidad de la muestra, de forma que los responsables de la misma se encuentran identificados, de forma inequívoca, en todo momento, y la muestra se mantiene bajo vigilancia, o en lugar controlado, hasta su entrega al siguiente eslabón de la cadena. De otra forma, los datos proporcionados por la muestra pueden carecer de validez legal.

La cadena de custodia se inicia en el campo con el responsable del equipo de muestreo, y debe ser lo más corta posible. Cuando se transfiere la custodia de la muestra, el responsable precedente y el nuevo firmarán los registros necesarios, con fecha y hora, al tiempo que comprueban la continuidad de la cadena. Cualquier posible irregularidad debe ser registrada al momento.

4.2.7. BLANCOS DEL PROCESO DE TOMA DE MUESTRAS

El material con el que están fabricados los instrumentos de muestreo o los envases de recogida de muestra pueden ser fuente de errores sistemáticos cuya existencia se deberá verificar. Para ello se emplean los blancos de la toma de muestras.

- **Blanco de campo:** Se emplea para evaluar la contaminación accidental de la muestra durante el proceso de obtención. Para su elaboración se procede de la siguiente forma:

- Tras la toma de una muestra, se lava el dispositivo de toma según el protocolo establecido.
- Se limpia nuevamente el dispositivo con agua bidestilada (o el disolvente adecuado).
- El agua (o disolvente) se recoge en un recipiente de los empleados para almacenar la muestra y se somete a los protocolos de conservación y transporte.
- Se analiza la disolución obtenida en el laboratorio.

- **Blanco de transporte.** Sirve para evaluar el impacto que puede tener el transporte y manipulación en campo de los envases. Se procede de la siguiente forma:

- Se llena un recipiente con agua bidestilada (o disolvente) en el laboratorio.
- Una vez en el campo, se abre el recipiente un espacio de tiempo igual al necesario para introducir la muestra en el mismo y se vuelve a cerrar.
- Se analiza el blanco en el laboratorio.

Será necesario que se analice un blanco de campo y un blanco de transporte por cada una de las diferentes circunstancias que se identifiquen en las operaciones de toma de muestras.

La documentación que registra la entrega final al laboratorio debe contener la siguiente información:

- Código de identificación de la muestra.
- Proyecto en el que se enmarca la muestra
- Identificación del punto de muestreo.
- Fecha y hora de la toma de muestra.
- Información acerca del origen de la muestra y de las características de la misma.

- Método de toma de muestra.
- Tipo de embalaje, condiciones de transporte y fecha de entrega.
- Nombre y firma de los responsables de entrega y recepción.

Aquellas muestras con documentación incompleta deben ser examinadas por personal competente a su llegada.

4.3. PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD EN LA OPERACIÓN DE ANÁLISIS DE MUESTRAS DE SUELO

4.3.1. INTRODUCCIÓN

El uso adecuado de los datos obtenidos con el gran número de métodos de análisis químico disponibles para el análisis de muestras medioambientales (suelos, aguas, etc.) requiere una absoluta confianza en las prácticas de control de calidad incorporadas a dichos métodos. Sin embargo, es preciso recordar una vez más que el empleo de métodos normalizados de análisis no garantiza, por sí solo, la obtención de resultados de la calidad adecuada, entendida ésta como cercanía al valor verdadero del contenido de los analitos buscados. Los resultados erróneos pueden producirse por multitud de causas, entre las que cabe conceder una importancia clave a los efectos de matriz imprevistos en la muestra, al mal funcionamiento y/o calibración del equipo utilizado, así como a los errores cometidos por las personas que llevan a cabo el análisis. Por estas razones, la incorporación y adherencia a las prácticas de control de calidad en cualquier laboratorio analítico resultan indispensables.

Los datos obtenidos a partir de un estricto control de calidad se utilizarán para estimar y evaluar el contenido en información de los datos analíticos y para determinar la necesidad de efectuar y/o el efecto de acciones correctivas posteriores. Los medios utilizados para estimar el contenido en información de los datos analíticos incluyen la estimación de su precisión, exactitud, límites de detección así como de otros indicadores cualitativos y cuantitativos de los métodos analíticos empleados para obtener dichos datos.

Conviene resaltar la gran importancia que tiene el uso posterior de la información analítica en lo referente a la toma de decisiones legales y/o correctivas en materia de contaminación de suelos. Esta circunstancia vuelve a poner de manifiesto la gran relevancia que tiene la implementación de programas de

control de calidad adecuados en los laboratorios analíticos. También hay que recordar que un programa de control de calidad analítico no puede tener cabida más que en el contexto más amplio de un programa global de garantía de calidad dentro del laboratorio que lo emplea y que ha de aplicarse conjuntamente con un programa de aseguramiento de calidad que sirva como auditoria sobre el funcionamiento del programa de control de calidad.

En este contexto, cabe también señalar que nunca ha de suponerse *a priori* que la persona o institución que encarga un análisis sea completamente capaz de definir adecuadamente los objetivos o alcance final del mismo. Por esta razón, será muchas veces necesario realizar rondas de discusión entre el responsable del análisis y aquellos que utilizarán el resultado del mismo con objeto de llegar a un acuerdo sobre los requisitos de éste y los resultados que cabe esperar del mismo, fundamentalmente en lo referente a las acciones posteriores a las que pudiera dar lugar el uso de los resultados obtenidos.

4.3.2. ALCANCE DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD

Las indicaciones recogidas en este programa pretenden ser una guía de mínimos en lo referente a la elaboración de un programa de control de calidad para un laboratorio analítico que realice determinaciones sobre muestras de suelo. Es evidente que la implementación de estos presupuestos básicos sobre control de calidad ha de ser necesariamente completada y adaptada a los requerimientos particulares de cada laboratorio y englobada a su vez en un programa global de garantía de calidad específico.

4.3.3. DESARROLLO DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD

Un programa de control de calidad en un laboratorio de análisis químico ha de particularizarse para cada una de las determinaciones que dicho laboratorio quiera contemplar o definir como *sujetas a control de calidad* y ha de incluir todas las acciones referentes a la manipulación y determinación de las muestras sujetas a análisis, desde su entrada al laboratorio hasta la expedición final de los resultados, incluyendo una previsión sobre el destino final de las muestras analizadas así como de los residuos generados en el proceso analítico.

Dada la gran cantidad y diversidad de métodos analíticos disponibles resultaría casi imposible detallar todas y cada una de las posibles acciones o actividades dentro del laboratorio susceptibles de ser controladas, por lo que el

esquema que se presenta a continuación pretende recoger aquellas que resultan plenamente indispensables para establecer un programa de control de calidad.

Elementos básicos del programa de control de calidad
<ul style="list-style-type: none">• El desarrollo y la estricta adherencia a los principios de «Buenas Prácticas de Laboratorio»• El uso congruente y continuado de «Procedimientos Estándar de Operación»• El establecimiento y adherencia a protocolos cuidadosamente diseñados para determinaciones específicas• El uso congruente y continuado de personal cualificado• El uso de un equipamiento fiable y en buen estado de mantenimiento• El uso de procedimientos de calibración y estándares adecuados• La supervisión estricta de todas las operaciones por parte de personal altamente cualificado pero no directamente implicado en las operaciones que supervisa

Cuando se planifica y ejecuta adecuadamente un programa de control de calidad dará como resultado un sistema de medida que funciona en un estado de control desde el punto de vista estadístico, lo que significa que los posibles errores se han reducido a niveles aceptables y han sido caracterizados estadísticamente.

A continuación se presenta el desarrollo del programa de control de calidad para Laboratorios analíticos.

4.3.3.1. Planificación

El primer paso en el establecimiento de un programa de control de calidad es el de definir de forma estricta los objetivos del programa. Las acciones de control de calidad serán utilizadas para monitorizar el programa y asegurar que todos los datos obtenidos son adecuados para el uso propuesto de los mismos. La responsabilidad de que las acciones contempladas en este programa se cumplan estrictamente ha de recaer sobre una persona definida que no ha de estar directamente involucrada en dichas acciones.

Una planificación inadecuada dará, como consecuencia, lugar a resultados erróneos, no significativos o no veraces. Por otra parte, una buena planificación puede dar lugar a resultados válidos.

El uso que se espera hacer de los resultados es un aspecto que ha de ser

contemplado específicamente en el proceso de planificación. El objetivo de la planificación es el de definir el problema y el programa analítico más adecuados con la suficiente precisión para que los resultados buscados se puedan lograr de forma eficiente y veraz.

La selección de los métodos analíticos más adecuados es uno de los factores más importantes que influyen en la calidad de los resultados obtenidos. Además de las obvias limitaciones que pueden surgir por la falta de disponibilidad del equipamiento adecuado, de la cantidad de muestra disponible, de personal adecuado, de tiempo y de recursos, existen otros factores que afectan el coste y la calidad de los resultados. Estos factores, que es necesario contemplar en la etapa de planificación del control de calidad, se pueden resumir en los siguientes:

- El nivel de confianza requerido en lo relativo a la identificación de los analitos
- El nivel de concentración de los analitos que se van a determinar
- El grado de confianza que se necesita obtener en el resultado
- El grado necesario de validación del método que se va a emplear
- El grado de aseguramiento de la calidad del resultado analítico

A la hora de seleccionar un método analítico se ha de tener en cuenta que el método ha de poder medir realmente el analito en cuestión. A menudo es preciso utilizar un segundo método analítico para confirmar que el analito está siendo medido adecuadamente por el primer método.

En algunos laboratorios puede resultar inconveniente, e incluso innecesario, realizar una nueva planificación para cada nuevo conjunto de análisis, en especial en aquellos laboratorios que reciben gran cantidad de muestras de diversos clientes. En estos casos es especialmente importante que existan sistemas de aseguramiento de la calidad plenamente establecidos y que los procedimientos utilizados estén estandarizados y que de forma escrita se detalle el análisis, operación o acción cuyos mecanismos han de estar concienzudamente descritos y sean aceptados para la realización de ciertas tareas de rutina. La existencia en estos laboratorios de normas o procedimientos considerados como «estándar» no justifica en ningún caso la inexistencia de versiones adaptadas de las mismas que se adecuen a la instrumentación, necesidades o requerimientos particulares de calidad.

4.3.3.2. Organización y responsabilidades

Como parte importante del programa de control de calidad las actividades del personal encargado de obtener los datos, de revisarlos y de utilizarlos han de estar claramente definidas.

El personal encargado de obtener los datos actúa bajo la supervisión de quien encarga el análisis. Esta persona no tiene por qué ser necesariamente el cliente o destinatario final de la información generada sino que puede ser una persona del laboratorio (Gerente/Jefe de Laboratorio, etc.) en quien éste delegue contractualmente tal responsabilidad.

El personal encargado de revisar los datos ha de tener amplia autoridad para aprobar o rechazar la planificación efectuada, los análisis específicos y los informes finales de resultados. Ha de ser una persona situada al margen del proceso de obtención de resultados y es el responsable de la revisión y asesoramiento en los siguientes aspectos del programa de control de calidad:

- Asistencia al cliente en la especificación del programa de control de calidad
- Revisión de los procedimientos de control de calidad
- Recomendar las acciones correctivas necesarias para asegurar un correcto control de calidad

En programas complejos de control de calidad o cuando el número de muestras a analizar es elevado, resulta adecuado designar a algunas personas como asistentes en las etapas de muestreo, de análisis y de control de calidad y revisión de datos.

Las labores del **asistente de muestreo** son:

- Determinar el equipo de muestreo y los recipientes adecuados para minimizar la contaminación de las muestras
- Asegurar la recogida, conservación y transporte de las muestras
- Asegurarse de que la documentación relativa a las muestras es correcta y enviarla junto con las muestras al laboratorio

Las labores del **asistente de análisis** son:

- Entrenamiento y cualificación del personal en las tareas de control de calidad y procedimientos analíticos. Esta labor ha de ser realizada previamente a la recepción de las muestras

- Recepción de las muestras y verificación de que la documentación relativa a las mismas es satisfactoria
- Verificación de que se siguen adecuadamente los procedimientos analíticos y de control de calidad de acuerdo con la planificación establecida, revisar los datos obtenidos en el transcurso del análisis y determinar, en caso de duda, la repetición de determinados análisis

Las actividades del **asistente de control de calidad** y revisión de datos incluyen:

- Mantener un registro de entrada de las muestras, realizar el seguimiento de las mismas a través de las diferentes etapas del análisis y en última instancia, disponer adecuadamente de las mismas así como de los residuos generados al final del proceso
- Preparar muestras para el control de calidad de forma previa y durante el programa de control de calidad
- Preparar muestras de Control de Calidad para su revisión por parte del jefe de control de calidad

4.3.4. ACTIVIDADES DEL PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD

El programa de control de calidad proporciona una información que puede utilizarse para:

- Evaluar la exactitud y precisión de los datos analíticos de cara a establecer la calidad de los resultados obtenidos
- Proporcionar una indicación sobre la necesidad de efectuar acciones correctivas dentro del mismo programa cuando la comparación con los criterios establecidos en el mismo o la tendencia observada en los resultados muestre que se han de cambiar las actividades o que se han de monitorizar de modo diferente
- Determinar el efecto de las acciones correctivas desarrolladas dentro del programa de control de calidad

Una operación de control de calidad solo es útil si puede ser medida y documentada. Los procedimientos descritos a continuación son aplicables principalmente a procedimientos químicos analíticos. Aunque los mismos principios pueden ser aplicables a análisis radioquímicos o biológicos, los procedimientos podrían no ser directamente aplicables en dichos casos.

Todos los informes relativos a los datos de control de calidad referenciados en esta sección han de ser retenidos por el laboratorio y han de ser puestos a disposición del cliente si éste lo solicita. La frecuencia con que se realizan estos procedimientos se detallará en cada caso o, como mínimo, han de realizarse por lo menos una vez para cada conjunto de muestras a analizar que corresponda a un mismo lote de muestras.

Los siguientes procedimientos se han de aplicar a todos los análisis efectuados dentro del laboratorio para cualquier determinación a la que se vaya a aplicar la denominación de *sujeta a control de calidad*.

4.3.4.1. Muestras inyectadas (spikes), blancos y duplicados

Los procedimientos que se describen a continuación se ejecutarán como mínimo una vez con cada lote de muestras y por lo menos una vez por cada 20 muestras analizadas.

Muestras inyectadas duplicadas

Habrá de analizarse una muestra de campo inyectada y dividida con cada lote de muestras o una vez cada 20 muestras, cualquiera que sea la mayor de estas frecuencias. Los analitos estipulados en el método analítico, de acuerdo con las regulaciones aplicables o con otros requerimientos específicos, han de ser inyectados en la muestra. La selección de la muestra a ser inyectada y/o dividida depende de la información requerida y de la variedad de condiciones de la matriz. En algunas ocasiones las condiciones encontradas en el lugar donde se realiza el muestreo pueden aconsejar que el personal que lo lleva a cabo seleccione una muestra para ser inyectada y dividida basándose en una evaluación hecha en una visita anterior o en una inspección preliminar del lugar. Esto no obsta para que el laboratorio efectúe además la inyección de una muestra de su propia elección. En otras situaciones el laboratorio puede seleccionar la muestra adecuada. La elección del laboratorio ha de estar guiada por el objetivo de la inyección, que es el de determinar la extensión del error sistemático debido a la matriz o a las interferencias en la recuperación del analito y en la precisión entre muestras.

Blancos

Cada lote de muestras ha de estar acompañado por un blanco de reactivos. El blanco de reactivos se someterá al procedimiento analítico completo.

Muestras de campo / Compuestos sustitutos

Cada blanco, estándar muestra (incluidas las muestras inyectadas y divididas) ha de ser inyectada con compuestos sustitutos antes del tratamiento preliminar de la misma por digestión o extracción. Los compuestos sustitutos han de ser inyectados en la muestra de acuerdo con los métodos analíticos apropiados. Las recuperaciones de los compuestos sustitutos inyectados deberán estar comprendidas entre los límites de control impuestos por el laboratorio (de acuerdo con los procedimientos especificados en el método o comprendidos entre un $\pm 20\%$) para aquellas muestras comprendidas entre los límites de cuantificación sin dilución. La dilución de las muestras para llevar la concentración del analito dentro del rango lineal de la curva de calibrado puede diluir los compuestos sustitutos por debajo del límite de cuantificación; la evaluación de la calidad analítica dependerá entonces del Control de Calidad abarcado por las muestras de comprobación, las muestras inyectadas y las muestras inyectadas duplicadas.

Muestras de comprobación

Cada lote de muestras deberá incluir una muestra de comprobación. Los analitos empleados deberán ser un subconjunto representativo de los analitos a determinar. Las concentraciones de esos analitos se aproximarán a los límites de cuantificación en la matriz de la muestra de comprobación. De forma particular, las muestras de comprobación para analitos metálicos se tratarán de ajustar a las muestras de campo en lo referente a la composición de la matriz suelo.

Muestras de contraste

El 10% de las muestras deberán ser tomadas por duplicado para su análisis en un segundo laboratorio acreditado para la cuantificación de los analitos objeto de interés en las matrices correspondientes con objeto de comparar los resultados y servir de ejercicio inter-laboratorio que garantice la exactitud de los resultados. Cuando la diferencia entre ambos resultados sea significativa se deberá estudiar en detalle las técnicas analíticas utilizadas por cada uno de los laboratorios y se podrá contratar un tercer laboratorio.

Tipos de blancos
<ul style="list-style-type: none">• Blanco de viaje. Este tipo de blanco se utiliza para detectar posibles contaminaciones debidas a las migraciones de fundamentalmente, compuestos orgánicos volátiles que se introducen en la muestra a través del septum o del sello de los viales. El blanco de viaje consiste en una muestra de agua bidestilada envasada de forma similar a las muestras de suelo. El blanco, preparado en el laboratorio, debe transportarse con los frascos de muestra al campo y debe retornarse al laboratorio una vez finalizada la toma de muestras. Las muestras blanco de viaje, cuyo código de identificación no debe diferir de las muestras reales, no han de abrirse hasta que comiencen los análisis• Blanco de campo. El blanco de campo se utiliza para asegurar que los procedimientos de toma de muestras y de limpieza del material de campo no producen una contaminación cruzada de las muestras. Como el blanco de viaje, el blanco de campo es una muestra de agua bidestilada que se transporta al campo y es analizada con el resto de las muestras. El blanco de campo, sin embargo, se abre una vez en el campo y se manipula como se haría con una muestra real (por ejemplo, se vierte sobre el equipo de muestreo previamente limpiado o se trasvasa de frasco a frasco).• Blanco de calibración o comprobación. Este tipo de blanco se utiliza para detectar posibles contaminaciones del instrumental de medida o del agua bidestilada, que se inyecta directamente sin haber sido tratada con los reactivos empleados en el análisis de las muestras reales.• Blanco de reactivos o de método. Este blanco consiste en el tratamiento de agua destilada mediante el procedimiento al que se someten las muestras de suelo. Resultados positivos en el análisis de este blanco indican o bien la contaminación de los reactivos o bien la contaminación del material de vidrio.

4.3.4.2. Procedimientos de limpieza

Los procedimientos de control de calidad descritos aquí se refieren a la cromatografía sobre adsorbentes y a las reextracciones aplicadas a compuestos orgánicos. En todos los lotes de adsorbentes (alúmina, sílica gel, etc.) preparados se comprobará la recuperación de los analitos obtenida realizando la elución con estándares como forma de comprobar el funcionamiento de las columnas. El perfil de elución habrá de ser optimizado para obtener una máxima recuperación de los analitos y una máxima eliminación de los contaminantes.

Muestras para la comprobación de las columnas

El perfil de elución habrá de ser validado mediante una comprobación de

la columna con compuestos estándar después de activar o desactivar un lote de adsorbente. Estos compuestos habrán de ser representativos de cada fracción eluída. Una recuperación de acuerdo con lo especificado en los métodos puede considerarse como una comprobación aceptable de la columna. Un resultado menor de lo especificado indica que el procedimiento no es aceptable o no ha sido correctamente aplicado.

Muestras en blanco para la comprobación de las columnas

El blanco de comprobación se efectuará después de activar o desactivar un lote de adsorbente.

4.3.4.3. Determinaciones

Ajuste de los instrumentos: puesta a punto, alineación, etc.

Los requisitos y los procedimientos a aplicar en cada caso dependen del instrumento y del método específico a emplear. La instrumentación analítica será puesta a punto y alineada de acuerdo con los requisitos específicos de los procedimientos instrumentales empleados. Los procedimientos individuales de determinación habrán de ser consultados en cada caso.

Calibración

La instrumentación analítica será calibrada de acuerdo con los requisitos específicos de la instrumentación y de los procedimientos empleados en cada caso.

Requisitos adicionales para el control de calidad en el análisis de compuestos inorgánicos

Las curvas de calibrado utilizadas en la determinación de analitos inorgánicos se prepararán de la siguiente manera:

Se ha de preparar una curva de calibrado consistente, como mínimo, en un blanco de reactivos y cuatro concentraciones del analito. La respuesta de cada estándar se basará en la media de tres lecturas replicadas del mismo. La curva de calibrado se utilizará en cada una de las determinaciones subsiguientes siempre que ésta sea verificada utilizando por lo menos un blanco de reactivos y uno de los estándares de concentración parecida a la existente en las muestras a determinar. La respuesta de estos estándares de verificación se basará en la media de tres lecturas replicadas de cada uno de ellos. Si los resultados de

la verificación no se encuentran en un $\pm 10\%$ de la curva original, se preparará y analizará un nuevo estándar. Si los resultados de la segunda verificación no se encuentran en un $\pm 10\%$ de la curva original, se utilizará un estándar de referencia para determinar si la discrepancia está en el estándar o en el instrumento. Se deberán preparar nuevos estándares cada tres meses como mínimo. Todos los datos empleados en el trazado y descripción de las curvas de calibrado deberán indicarse en éstas o en su descripción. Se mantendrá un registro de cada verificación efectuada.

Se calcularán las desviaciones estándar y desviaciones estándar relativas del % de recuperación de los analitos de las muestras inyectadas duplicadas y de las muestras de comprobación. Estos valores habrán de registrarse para las 20 determinaciones más recientes de cada categoría.

Requisitos adicionales para el control de calidad en el análisis potenciométrico de analitos mediante el empleo de electrodos de ión selectivo

Cuando se empleen electrodos de ión selectivo para la determinación de ciertos analitos, particularmente en la determinación del pH, se calibrarán los instrumentos al menos una vez al día y se recalibrarán siempre tras la medida de muestras en disoluciones no completamente acuosas. Asimismo, se llevará un registro de los valores obtenidos para E_0 y la pendiente de la ecuación de Nerst correspondiente (tras la lectura en mV obtenida una vez ajustado el instrumento con cada uno de los estándares utilizados - mínimo 2-) con objeto de determinar, de acuerdo a las especificaciones del fabricante del electrodo, el envejecimiento y eventual necesidad de sustitución de los mismos. No resultan admisibles valores de la pendiente de la ecuación de Nerst desviados en un $\pm 5\%$ del valor teórico correspondiente.

Requisitos adicionales para el control de calidad en el análisis de compuestos orgánicos

Los siguientes requisitos se aplicarán a los análisis de muestras por cromatografía de gases, cromatografía de líquidos o cromatografía de gases/espectrometría de masas.

La calibración de cada instrumento se verificará con la frecuencia especificada en los métodos utilizados. Se preparará una nueva curva de calibrado según se especifique en los métodos.

El ajuste de cada sistema de cromatografía de gases/espectrometría de masas utilizado en la determinación de analitos orgánicos se comprobará con

4-bromofluorobenceno para la determinación de compuestos volátiles y con dodecafluorotifenilfosfina para la determinación de los compuestos semivolátiles. Se habrá de verificar el criterio de abundancia iónica de estos compuestos antes de la determinación de cualquier analito. Si el sistema no cumple la especificación requerida para uno o más de los iones requeridos, habrá de volver a ajustarse el instrumento y volver a comprobarse de la manera indicada arriba antes de proceder al análisis de las muestras. El criterio de comprobación del ajuste del aparato ha de satisfacerse diariamente o por cada periodo de operación de 12 horas, cualquiera que sea el caso más frecuente.

La eliminación del background debería ser directa y diseñada únicamente para eliminar el sangrado de la columna o los iones presentes en el background del instrumento. Las sustracciones del background que den como resultado distorsiones espectrales y que se efectúen con el único propósito de alcanzar condiciones especiales de operación son contrarias a los objetivos de aseguramiento de calidad y no son aceptables.

Para determinaciones por cromatografía líquida o cromatografía de gases, la calibración del instrumento se realizará del modo que se especifique en los métodos.

Identificación de los analitos

La identificación de todos los analitos debe realizarse con un estándar auténtico del analito. Cuando no se disponga de estándares auténticos la identificación se considerará únicamente como tentativa.

Para la determinación por cromatografía de gases de analitos específicos, el tiempo de retención relativo del analito desconocido ha de compararse con el de un estándar auténtico. Para confirmar la presencia de un analito habrán de reanalizarse la muestra y un estándar en una columna de diferente selectividad para obtener un segundo tiempo de retención característico. Los picos han de eluir dentro de márgenes diarios de tiempos de retención para declarar las identificaciones como tentativas o confirmadas.

Para las determinaciones por cromatografía de gases/espectrometría de masas de analitos específicos, el espectro del analito deberá ajustarse a la representación bibliográfica del mismo o a la de un espectro de un estándar auténtico obtenido tras un ajuste satisfactorio del espectrómetro de masas y dentro del mismo intervalo de 12 horas de trabajo. Habrán de consultarse los métodos analíticos adecuados para la búsqueda de criterios específicos para la comparación de los espectros de masas, factores de respuesta relativos y tiempos de retención relativos con los de los estándares auténticos.

Cuantificación

Los procedimientos de cuantificación de cada analito se detallarán en los procedimientos específicos de análisis.

En algunas situaciones, en el curso de la determinación de analitos metálicos, puede ser necesario utilizar estándares de calibración con matrices análogas a las de las muestras. Estos estándares habrán de estar compuestos por el analito puro, una aproximación a la matriz y se habrán de añadir reactivos que contengan los principales interferentes en las muestras. Esto habrá de estipularse en los procedimientos analíticos.

Se puede obtener una estimación de la concentración de un compuesto orgánico no incluido en los estándares de calibrado comparando la respuesta de su espectro de masas con la de un estándar interno. El procedimiento se detallará en los métodos analíticos específicos.

4.3.4.4. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección y cuantificación de cada analito se determinarán evaluando el nivel de ruido de la respuesta de cada muestra en el lote. Si el analito se encuentra presente se utilizará el nivel de ruido adyacente al pico del analito. Para instrumentación de longitud de onda dispersiva se pueden utilizar varias determinaciones de muestras digeridas que no contengan el analito para la estimación del nivel del ruido. Entonces habrá de utilizarse el método de adiciones estándar para determinar la curva de calibrado utilizando una disolución digerida o extractada de la muestra en la que el analito no se encuentre presente. La pendiente de la curva de calibrado, m, deberá calcularse utilizando la siguiente relación:

$$LDM = K \frac{S_B}{m}$$

donde:

m pendiente de la curva de calibrado

S_B desviación estándar del nivel medio de ruido

para $K = 3$, LDM representa el límite de detección del método y para $K = 10$, LDM representa el límite de cuantificación del método.

4.3.4.5. Documentación de control de calidad

La necesidad de expresar los resultados analíticos sobre la base de peso seco o peso húmedo de la muestra viene dictada por factores tales como la matriz de la muestra, los requisitos particulares del método y los objetivos del análisis.

Los resultados analíticos se expresarán indicando el % de humedad y/o el % de contenido en sólidos de la muestra.

En las siguientes secciones se lista la documentación de Control de Calidad que comprende el paquete analítico completo. Este paquete ha de ser proporcionado por el laboratorio a petición del cliente. Estos documentos, o adaptaciones en formularios específicos de los mismos, serán utilizados por quien se encargue de obtener los datos para los compuestos inorgánicos (I), orgánicos (O) o ambos (I/O) analizados. Resulta altamente recomendable la utilización, dentro de las posibilidades de cada laboratorio, de sistemas de organización de la información (LIMS) como ayuda en la gestión de las grandes cantidades de información pertinente tanto a las muestras que se analizan como al programa de Control de Calidad del Laboratorio.

Se indica a continuación el contenido mínimo de los informes a preparar en cada caso.

1 - Resultados analíticos (I/O)

Concentración del analito

Peso de muestra

% de agua (para muestras no acuosas cuando se especifique)

Volumen final de la muestra extraída o diluida

Tiempos de almacenamiento (nº de días transcurridos entre la fecha de recepción de la muestra y la fecha de preparación de la misma) para muestras en las que se analice mercurio o cianuro

Calibración (I/O)

Ecuación de la curva de calibrado o coeficientes de la ecuación lineal que la describa

Coeficiente de correlación de la curva de calibrado

Desviación estándar global del ajuste

Datos de concentración-respuesta (o respuesta relativa) de los estándares

de comprobación del calibrado junto con las fechas en las que se realizan las determinaciones analíticas

No se recomienda el uso de curvas de calibrado que impliquen el ajuste de los datos a ecuaciones polinómicas de grado superior a 1

2- Comprobación de columnas (O)

Resultados de la comprobación de la columna en cromatografía, junto con los cromatogramas

3- Extracción / Digestión (I/O)

Fecha de la extracción/digestión de cada muestra

4- Compuestos sustitutos (O)

Cantidad de compuesto sustituto añadido y % de recuperación obtenido de cada sustituto

5- Muestras inyectadas duplicadas de matriz (I/O)

Cantidad inyectada, % de recuperación y diferencia porcentual relativa para cada compuesto en las muestras inyectadas de cada lote

6- Muestra de comprobación (I/O)

Cantidad inyectada y % de recuperación de cada compuesto inyectado

7- Blancos (I/O)

Identidad y cantidad de cada componente del blanco

8- Cromatogramas (O)

Se adjuntarán todos los cromatogramas correspondientes a cada uno de los resultados obtenidos, adecuadamente etiquetados con :

- Identificación de la muestra
- Identificación del método empleado
- Identificación de los tiempos de retención del analito en los cromatogramas

9- Informe cuantitativo de los cromatogramas (O)

- Tiempo de retención del analito
- Cantidad inyectada
- Área y/o altura de cada pico
- Cantidad de analito inyectada
- Día y hora de la inyección

10- Espectro de masas (O)

Espectro de los estándares obtenidos a partir de estándares auténticos (uno por cada informe para cada uno de los compuestos detectados)

Espectro de los analitos obtenidos en los análisis

Identificación del espectrómetro utilizado

11- Resultados de la muestra de comprobación de interferencias metálicas (I)

12- Límite de Detección (I/O)

Límite de detección de los analitos con indicación del método utilizado para su estimación

13- Resultados del método de adiciones estándar (I)

14- Resultados del método de diluciones en serie (I)

15- Límites de detección del instrumento (I)

16- Factores de corrección interelementos en ICP y rangos lineales en ICP (I)

4.3.4.6. Los protocolos analíticos

Los protocolos analíticos, que describen los métodos analíticos en detalle, han de estar archivados en forma escrita (al margen de su posible almacenamiento informático) y siempre a disposición del personal encargado de efec-

tuar las operaciones que en ellos se detallen y deben incluir como mínimo los siguientes aspectos:

- Una visión general del método que se utiliza
- Una definición del objetivo del análisis concreto que se realiza
- El ámbito de aplicación del método que se emplea, con referencia concreta a:
 - Los materiales a los que su aplicación resulta normalmente satisfactoria
 - Las interferencias conocidas que afectan a dicho método, las que pueden resultar probables al aplicar el método a otros materiales y/o matrices que contenga la muestra a analizar y las precauciones que convenga tomar derivadas de estos hechos
- El principio químico o químico-físico del método
- Una descripción de los aparatos (incluyendo material volumétrico) y/o instrumentos a utilizar, detallando las especificaciones técnicas mínimas a cumplir por éstos, su ajuste operacional, su calibración y recalibración en el transcurso de las medidas así como la frecuencia de estos procedimientos.
- Los reactivos a emplear, detallando las especificaciones mínimas de calidad y máximos niveles de impurezas presentes tolerables en los mismos
- El procedimiento de división de la muestra y/o de formación de alícuotas para el análisis replicado de la muestra
- El procedimiento operativo detallado, con especial referencia a la calidad mínima exigible de los materiales a emplear en el tratamiento de la muestra, al almacenamiento, conservación y estabilidad de las disoluciones (u otras formas físicas) resultantes de la manipulación de la muestra y al desarrollo en el tiempo de toda la secuencia de operaciones descritas.
- Las normas de seguridad (tanto del personal como del material empleado) mínimas aplicables los diferentes procesos efectuados
- Una previsión sobre el destino o disposición tanto del remanente no analizado de las muestras como de las formas intermedias resultantes del proceso de análisis

- El detalle del cálculo y expresión de los resultados, tanto intermedios como finales
- Todas las especificaciones pertinentes al programa de Control de Calidad desarrollado o aplicable al análisis de las muestras con el método en cuestión
- Cualquier otra observación que se juzgue de importancia y que no se haya recogido en lo anterior
- Los anexos necesarios, figuras o diagramas que faciliten la comprensión y/o utilización del protocolo
- Las referencias bibliográficas pertinentes para la comprensión y/o utilización del método.

5. SELECCIÓN DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA

5.1. CRITERIOS DE VALORACIÓN

Utilizando como punto de partida la normativa existente junto a la experiencia de los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco en materia de análisis de muestras de suelo en el ámbito de la contaminación del suelo, se ha realizado una evaluación detallada de los métodos disponibles para todos los parámetros físicos y químicos que más frecuentemente se cuantifican en este ámbito. Esta evaluación, cuyos resultados se resumen en el presente capítulo se ha desarrollado sistemáticamente de acuerdo al siguiente esquema:

- a) estudio y valoración de la metodología disponible para la determinación de cada uno de los parámetros;
- b) análisis comparado de la normativa disponible;
- c) evaluación de la idoneidad de cada método estándar de acuerdo a los criterios preestablecidos que se mencionan más adelante;
- d) propuesta de una normativa de referencia.

La norma de referencia ha sido seleccionada a través de la valoración de la normativa disponible por aplicación de los criterios que se enumeran a continuación:

Criterios empleados en la selección de la norma de referencia
<ol style="list-style-type: none">1. Características técnicas y científicas idóneas2. Límite de detección ajustado al objetivo de la investigación3. Precisión alta en determinados rangos de concentración4. Respuesta conocida a posibles interferentes5. Coste económico y tiempo de ejecución razonables6. Aplicabilidad con el equipamiento “medio” de los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco7. Aplicabilidad a las características de los suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco8. Disponibilidad de la normativa ISO correspondiente

- 1. Características técnicas y científicas idóneas.** Los métodos empleados en el estudio de la contaminación del suelo no siempre están fundamentados sobre una base científica firme a causa de la aún corta vida de este campo medioambiental. Procedimientos reconocidos por importantes instituciones normalizadoras pueden conducir a resultados significativamente diferentes, lo que implica la necesidad de estudiar minuciosamente las características científicas de cada protocolo.
- 2. Límite de detección ajustado al objetivo de la investigación.** La evaluación de la calidad del suelo se realiza, en primera instancia por comparación de los resultados analíticos con los denominados Valores Indicativos de Evaluación (VIE) por lo que los límites de detección máximos exigibles al método de determinación vendrán impuestos por el estándar de calidad del suelo más restrictivo, en este caso, el valor de referencia o VIE-A, cuando éste esté definido. Este valor marca el límite de concentración de contaminantes por encima del cual puede considerarse fundada la sospecha de una posible alteración química del suelo. Los límites de detección de los métodos seleccionados deberán permitir la cuantificación de concentraciones en el entorno del valor de referencia; cualquier esfuerzo por conseguir límites de detección sensiblemente más bajos resulta, en general, innecesario.
- 3. Precisión alta en determinados rangos de concentración.** Al igual que ocurría con el criterio anterior, los Valores Indicativos de Evaluación hacen ver su influencia sobre la precisión exigida a los métodos de análisis. Así deberá ser posible alcanzar una precisión aceptable en los intervalos de concentración próximos a los valores indicativos de evaluación. En intervalos de concentración alejados de los VIEs, la precisión juega un papel mucho menos relevante.
- 4. Respuesta conocida a posibles interferentes.** Los suelos contaminados son matrices complejas en cuyo análisis resulta de vital importancia el estudio de las interferencias. A pesar de ello y en base a la investigación realizada sobre la normativa existente, puede afirmarse que éste es un aspecto de los métodos estándar que, en general, todavía está por desarrollar.
- 5. Coste económico y tiempo de ejecución razonables.** Este criterio será junto con el siguiente uno de los determinantes en la selección de la mayoría de los métodos de análisis. El coste del instrumental y de ejecución del análisis junto con el tiempo asociado a esta actividad ejercen directamente su influencia a nivel de organizaciones de estandarización de forma que este criterio ha sido ya tenido en cuenta en el proceso mismo de elaboración de la normativa. En cualquier caso, el coste y el tiempo deberán ser función de los requerimientos que en cuanto a calidad se exijan a los resul-

tados analíticos.

6. **Equipamiento “medio” de los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco.** Puesto que la aplicación de esta guía metodológica se va a producir en el ámbito geográfico de la Comunidad Autónoma del País Vasco, será necesario para su aceptación que el instrumental requerido para la determinación de los diferentes parámetros sea de uso generalizado en los laboratorios de esta comunidad autónoma.
7. **Aplicabilidad a las características de los suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco.** Aunque habitualmente los métodos analíticos se desarrollan para todo tipo de suelos, no debe olvidarse que los suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco poseen una serie de peculiaridades que será necesario tener en cuenta a la hora de seleccionar las técnicas de análisis.
8. **Disponibilidad de la normativa ISO correspondiente.** Además de estos criterios se ha optado por proponer como normativa de referencia, los métodos de la Organización Internacional de Estadardización (ISO) siempre que estos estén disponibles. Si bien las normativas americanas (EPA), con ventajas tan interesantes como su flexibilidad, las posibilidades de combinación de métodos que ofrece o su amplio ámbito de aplicación (suelos, sedimentos, residuos sólidos, etc.), pueden ser perfectamente consideradas como métodos alternativos, no existe ninguna duda acerca de la necesidad de que la normativa de referencia sea europea y en la medida de lo posible de aplicación internacional. Sin embargo, se han encontrado casos de la inexistencia de normativa específica para ciertas determinaciones en muestras de suelo, con lo que en estos casos se ha recurrido a proponer normativa de aguas, previo extracción en solución acuosa de los analitos según procedimiento consensuado por esta comisión de trabajo.

Haciendo uso de estos criterios ha sido seleccionada normativa de referencia para la determinación en **muestras de suelo** de los siguientes parámetros:

1. Contenido de humedad y peso seco
2. pH
3. Contenido de materia orgánica
4. Contenido de arcilla
5. Metales pesados
6. Cianuro libre y fácilmente liberable
7. Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)
8. Fenoles
9. Halogenuros orgánicos extraíbles (EOX)

10. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs)
11. Plaguicidas organoclorados
12. Policlorobifenilos (PCBs)
13. Aceite mineral

5.2. DISCUSIÓN PARA LA ELECCIÓN DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA

5.2.1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y DEL PESO SECO

5.2.1.1. Definición del parámetro

Las diferentes determinaciones relacionadas con la humedad del suelo, dependiendo de la forma en que se lleven a cabo, pueden proporcionar datos de muy diverso carácter tanto acerca de la naturaleza del suelo como sobre la probabilidad de que los contaminantes sean asimilados por las plantas o movilizados hasta las aguas subterráneas a través de la disolución del suelo.

Sin embargo, los métodos que se discuten a continuación se refieren exclusivamente a la determinación puntual del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo. Estos parámetros, así determinados, no pueden ser considerados como características descriptivas del suelo ya que su magnitud depende en gran medida de las condiciones meteorológicas bajo las que se haya extraído la muestra. La utilidad de esta medida quedará, por lo tanto, reducida a la obtención de una base en peso independiente de variables externas tan cambiantes como la meteorología que permita la corrección de las concentraciones de contaminantes.

5.1.1.2. Metodología comparada

Determinación del contenido de humedad y peso seco	
ISO 11465:	Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis. Gravimetric method (Calidad del suelo - Determinación del peso seco y del contenido de humedad en peso. Método gravimétrico).
NEN 5747:	Bodem. Bepaling van het vochtgehalte aan droge stof van veldvochtige grond (Suelo. Determinación del contenido de humedad en base al peso seco en suelo húmedo).
NEN 5748:	Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van luchtdroge grond (Suelo. Determinación del contenido de humedad y el peso seco en muestras de suelo secadas al aire).

5. Selección de la normativa de referencia

5.2.1.3. Discusión

Todas las normativas comparadas así como otras consultadas para la determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo proponen protocolos similares que difieren únicamente en aspectos que no son críticos para el resultado final de la medida. Por esta razón podría considerarse válida la aplicación de cualquiera de los procedimientos estandarizados existentes aunque, ante la existencia de normativa ISO específica para esta determinación, se recomienda la utilización de la normativa publicada por esta institución.

Tabla 9. Variables que afectan a la determinación del contenido de humedad y peso seco

	ISO 11465	NEN 5747	NEN 5748
Muestra de análisis	Muestra secada al aire	Muestra sin preparar	Muestra secada al aire
	Muestra sin preparar		
Pretratamiento	No procede	Eliminar materiales > 2 mm	No procede
	Eliminar materiales > 2 mm		
Tamaño de la muestra	10-15 g	30-40 g	10-15 g
	30-40 g		
Temperatura de secado	105°C	105°C	105°C
	105°C		
Tiempo de secado	Hasta peso constante	Hasta peso constante	Hasta peso constante
	Hasta peso constante		

5.2.1.4. Normativa de referencia

Se ha seleccionado para la determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo la siguiente norma de referencia:

ISO 1165: Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis. Gravimetric method. (Calidad del suelo - Determinación del peso seco y del contenido de humedad en peso. Método gravimétrico)

5.2.2. DETERMINACIÓN DEL PH

5.2.2.1. Definición del parámetro

Uno de los ensayos fundamentales en la investigación de la contaminación del suelo es la determinación del pH debido a la influencia que este parámetro ejerce sobre la capacidad del suelo para retener contaminantes y, en consecuencia, sobre la movilidad de estos. A pesar de que el pH se relaciona generalmente con la capacidad del suelo para retener metales pesados, no debe olvidarse que también el comportamiento de los compuestos orgánicos en este medio está en cierta medida controlado por este parámetro.

El pH viene determinado por la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo como consecuencia de la diferente actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de esta membrana. Debido a la naturaleza sólida de la matriz suelo se definirá el pH del suelo como el pH, medido potenciométricamente, de la suspensión obtenida por agitación del suelo bien con agua bien con una solución salina (cloruro cálcico o cloruro potásico).

5.2.2.2. Metodología comparada

Determinación del pH	
ISO 10390:	Soil quality - Determination of pH (Calidad del suelo - Determinación del pH)
NEN 5750:	Bodem. Bepaling van pH in grondmonsters (Suelo. Determinación del pH en muestras de suelo)
EPA 9045:	Soil pH (pH del suelo)
AFNOR X 31-103:	Qualité des sols. Mesure du pH (H_2O). Methode électrométrique (Calidad de los suelos. Medida del pH (H_2O). Método electrométrico)
AFNOR X 31-104:	Qualité des sols. Mesure du pH (KCl). Methode électrométrique (Calidad de los suelos. Medida del pH (KCl). Método electrométrico)
Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación	Métodos Oficiales de Análisis. pH

5.2.2.3. Discusión

Como puede observarse en la Tabla 10, si bien existe un único método aplicable a la determinación del pH, existen algunas diferencias significativas en lo que respecta a las variables que afectan al análisis.

La primera diferencia aparece en el pretratamiento al que se somete la muestra previo a la determinación del pH. Existen dos posibilidades: bien partir de la muestra de suelo húmedo o bien de la fracción menor de 2 mm secada al aire. Se ha optado por realizar la medida del pH en las muestras de suelo seco salvo en algunos casos muy especiales, como aquellos suelos con altas concentraciones de sulfuros (p.ej. suelos de marismas y algunas pizarras), en las que el secado puede hacer disminuir el pH considerablemente.

La relación suelo:disolución no es crítica, pero sí lo es el contenido en sales. Todas las normas, salvo EPA 9045, proponen la utilización de diferentes disoluciones sin indicar la casuística de aplicación de cada una de ellas. Únicamente este último método prescribe la preparación de la suspensión con agua para suelos de naturaleza no calcárea, y con cloruro cálcico 0,01 mol dm⁻³ para suelos calcáreos. Esta diferenciación está justificada si se tiene en cuenta que es el de los carbonatos, uno de los equilibrios químicos más afectados por el proceso de suspensión. En cualquier caso, en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados, la determinación del pH se realiza habitualmente en agua destilada. Cuando se haga uso, como parte de la investigación preliminar, de los mapas de suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco, es necesario tener en cuenta que para la elaboración de esta cartografía, el pH se ha determinado en suspensiones en agua 1:2,5 (m/V).

Tabla 10. Variables que afectan a la determinación del pH en las normativas comparadas

Normativa	Muestra de análisis (Pretratamiento)	Relación suelo:disolución	Naturaleza de la disolución	Tiempo	
				Agitación	Decantación
ISO 10390	< 2 mm secado al aire	1:5 (V/V)	H ₂ O (pH-H ₂ O) KCl 1 M (pH.KCl) CaCl ₂ 0,01 M (pH-CaCl ₂)	5 min	2 h < x < 24 h
NEN 5750	< 2 mm secado al aire	1:5 (V/V)	H ₂ O (pH-H ₂ O) KCl 1 M (pH-KCl) CaCl ₂ 0,01 M (pH-CaCl ₂)	5 min	2 h < x < 24 h
EPA 9405	suelo húmedo	1:1 (m/V)	H ₂ O (pH-H ₂ O)	30 min	1 h
		1:2 (m/V)	CaCl ₂ 0,01 M (pH-CaCl ₂)		
AFNOR X 31-103	< 2 mm secado al aire	1:2,5 (m/V)	H ₂ O (pH-H ₂ O)	60 min	30 min. dos veces
AFNOR X 31-104	< 2 mm secado al aire	1:2,5 (m/V)	CaCl ₂ 0,01 M (pH-CaCl ₂)	60 min	30 min. dos veces
Métodos Oficiales de Análisis	suelo húmedo	1:2,5 (m/V)	H ₂ O (pH-H ₂ O) KCl 1 M (pH.KCl)	—	—

El tiempo de agitación y de decantación es variable, pero en cualquier caso, es necesario asegurar que el suelo en suspensión haya alcanzado el equilibrio químico con la fase líquida cuando se realice la lectura del pH.

Aplicando el criterio que ha prevalecido para la mayor parte de los parámetros considerados en esta guía metodológica, ha sido la norma ISO 10390, relativa a la determinación del pH en muestras de suelo que describe los procedimientos para la medida del pH-H₂O, pH-KCl y pH-CaCl₂ en suspensiones 1:5 (V/V) la seleccionada como norma de referencia.

5.2.2.4. Normativa recomendada

Se ha seleccionado para la determinación del pH en muestras de suelo la siguiente norma de referencia:

ISO 10390:	"Soil quality - Determination of pH". (Calidad del suelo - Determinación del pH)
------------	---

5.2.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA

5.2.3.1. Definición del parámetro

La materia orgánica desempeña un importante papel en la retención de cationes en el suelo debido a su contribución a la capacidad de intercambio catiónico y a su capacidad para complejear metales. Junto con los minerales de la arcilla y los oxihidróxidos metálicos, las superficies internas y externas de los componentes de la materia orgánica del suelo, fundamentalmente de la fracción húmica, constituyen un grupo de superficies sólidas de gran relevancia en los mecanismos de adsorción y complejación que tienen lugar en el suelo. Es por esta razón que el conocimiento del contenido de materia orgánica resulta de gran interés en el estudio de los procesos que tienen lugar en este medio cuando se produce una situación de contaminación.

5. Selección de la normativa de referencia

5.2.3.2. Metodología comparada

Determinación del contenido de materia orgánica	
NEN 5754:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode (Suelo. Determinación del contenido de materia orgánica en suelo según el método de pérdida de calcinación)
AFNOR X 31-109:	Qualité des sols. Determination du carbone organique par oxydation sulfochromique (Calidad de los suelos. Determinación del carbono orgánico por oxidación sulfocrómica)
Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación:	Métodos Oficiales de Análisis (1986)
Determinación de la materia orgánica:	Técnicas y experimentos en edafología, Jaime Porta Casanellas.

5.2.3.3. Discusión

En la Tabla 11 se resumen las principales diferencias detectadas en la normativa comparada.

Tabla 11. Principales características de los métodos y normativas comparados para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo

Normativa	Principio	T (°C) oxidación	Tiempo de oxidación	Determinación	Factores de corrección
NEN 5754	calcinación	550°C	3 h	- gravimétrica	- fracción < 2 = 0,7 - Fe ₂ O ₃ (>5%)=0,12
AFNOR X 31-109	oxidación sulfocrómica	ebullición	5 min	- manual - espectrofotométrica	- carbono orgánico a materia orgánica = 1,72
Métodos Oficiales de Análisis	oxidación sulfocrómica	temperatura de reacción (placa de amianto)	30 min	- manual - potenciométrica	- carbono orgánico a materia orgánica = 1,72
Porta Casanellas	oxidación sulfocrómica	temperatura de reacción (placa de amianto)	30 min	- manual - potenciométrica	- carbono orgánico a materia orgánica = 1,72 - factor de recuperación = 1.29

Como se deduce de la información de la Tabla 11, los métodos más habituales para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo son los denominados de vía húmeda y dentro de estos, la oxidación sulfocrómica parece ser la metodología con mayor aceptación a nivel normativo (a pesar de que recientemente se ha publicado la norma ISO 10694 “*Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion*”).

En los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco se han utilizado, en la investigación de emplazamientos contaminados, tanto el método de calcinación como el de oxidación sulfocrómica. Un estudio realizado sobre un número elevado de suelos naturales ha demostrado, como ya se sospechaba, la no validez de la fórmula de cálculo propuesta por la normativa holandesa. Los laboratorios de este país utilizan, para el cálculo del contenido de materia orgánica en el suelo a partir de los datos de pérdida de peso por calcinación, la siguiente expresión:

$$W_{mo} = W_{pc} - 0,7 \times p(<2mm) - 0,12 \times p(Fe_2O_3)$$

donde:

W_{mo} es el contenido de materia orgánica en base al peso seco, en % (m/m);

W_{pc} es la pérdida por calcinación en base al peso seco, en % (m/m);

$p(<2m)$ es el contenido de partículas < 2 m , en % (m/m);

$p(Fe_2O_3)$ es el contenido del hierro libre expresado como Fe_2O_3 , en %(m/m) (si esta cantidad es superior al 5%).

La constante 0,12 podría considerarse universal, pero no así el factor de corrección relacionado con el contenido de la fracción de partículas menores de 2 m. Este factor depende de la composición mineralógica de la fracción arcillosa y será por lo tanto, un parámetro variable. Así, en el estudio anteriormente citado se ha estimado el valor medio de este factor de corrección para los suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco en 0,7. El objetivo final de este estudio no fue exactamente la deducción de los factores de corrección para este caso, por lo que las conclusiones a este respecto pueden considerarse únicamente como orientativas.

Para una aplicación correcta de esta normativa sería requisito imprescindible, la investigación detallada de los factores de corrección para los tipos de suelos más habituales en la Comunidad Vasca. En estos momentos no se dispone de este tipo de datos por lo que no se recomienda la utilización del método de calcinación para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo. Sólo se podrá emplear este método en aquellos casos en los que únicamente se requiera conocer el valor de este parámetro de forma aproximada.

A la vista de estas consideraciones y teniendo en cuenta el alto coste de adquisición de los equipos necesarios para la implementación de los métodos por vía seca, se ha optado, a pesar de las limitaciones asociadas a la aplicación de esta metodología, por la oxidación sulfocrómica. Aunque la exactitud de esta técnica puede considerarse únicamente como moderada, los estudios de contaminación del suelo no requieren datos de precisión en relación a este parámetro, por lo que los contenidos de materia orgánica obtenidos por oxidación sulfocrómica serán aceptados por disponer de una calidad suficiente para el objetivo fijado.

No se debe olvidar además que los niveles de referencia de la Comunidad Autónoma del País Vasco para los metales pesados se han establecido en función del contenido en materia orgánica y en arcilla. Para la elaboración de las correspondientes rectas de regresión se han utilizado datos de materia orgánica obtenidos a través de la oxidación sulfocrómica de las muestras.

Se recomiendan por lo tanto, para la determinación de la materia orgánica en muestras de suelo, los métodos de vía húmeda y concretamente la oxidación sulfocrómica. Asimismo, se propone la adopción de los factores de corrección, 1,72 para la transformación del contenido de carbono orgánico en contenido de materia orgánica y 1,29 para la efectividad de la oxidación.

5.2.3.4. Normativa de referencia

Se ha seleccionado para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo, la siguiente norma de referencia:

Carbono orgánico oxidable. “Métodos oficiales de análisis” Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1.986)

Se incluye dentro del método recomendado el factor de 1,29 para la efectividad de la oxidación.

5.2.4. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARCILLA

5.2.4.1. Definición del parámetro

Uno de los ensayos físicos de mayor relevancia en el ámbito de la investigación de la contaminación del suelo es la distribución de las partículas de suelo en función de su tamaño, debido a la influencia que la proporción relativa de arena, limo y arcilla ejerce sobre el comportamiento físico y químico de los contaminantes. De la distribución del tamaño de la partícula (textura) van a depender propiedades del suelo tan importantes como la permeabilidad, la plasticidad o la capacidad de adsorción, entre otras.

El conocimiento de la composición granulométrica es fundamental sobre todo en relación a la movilidad y asimilabilidad de los metales pesados. La adsorción de estos elementos está determinada, en lo que a los componentes inorgánicos del suelo se refiere, por los minerales arcillosos y por los hidróxidos de la fracción < 2 mm.

Será por lo tanto posible deducir una parte de la capacidad de intercambio catiónico a partir del contenido de esta fracción en el suelo.

5.2.4.2. Metodología comparada

Determinación del contenido de arcilla	
ISO/DIS 11277	Soil quality-Determination of particle size distribution in mineral soil material-Method by sieving and sedimentation (Calidad del suelo-Determinación de la distribución del tamaño de partícula en suelo mineral-Método de tamizado y sedimentación)
NEN 5753	Bodem.Bepaling van de korrelgrotteverdeling met behulp van zeef en pipet (Suelo. Determinación de la distribución del tamaño de partícula por el método de tamiz y pipeta)
AFNOR 31-107	Qualité des sols. Analyse granulométrique par sédimentation. Méthode de la pipette (Calidad de los suelos. Análisis granulométrico por sedimentación. Método de la pipeta)
Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación	Métodos oficiales de análisis (1.986) Textura (método de la pipeta).

5.2.4.3. Discusión

A pesar de la existencia de numerosas técnicas válidas para la determinación de la distribución del tamaño de partícula en muestras de suelo, la metodología publicada se inclina unánimemente hacia la utilización de los métodos «clásicos» y en concreto, el método de la pipeta. Por esta razón se ha optado por la utilización de este método en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados.

Todos los métodos y normativas valorados describen protocolos para la determinación de la distribución granulométrica constituidos por dos fases: una de tamizado para la separación de las fracciones gruesas y una de sedimentación para las más finas (ISO incluye un anexo normativo para la determinación por el método del hidrómetro). La mayor discrepancia entre los métodos valorados surge en el campo de la terminología; diferentes términos se utilizan para designar intervalos de tamaño de partículas distintas. Esta falta de consenso ha conducido a la Organización Internacional de Estandarización (ISO) a la eliminación de su normativa de todos los términos clásicos referidos a las distintas fracciones granulométricas sustituyéndolos por la referencia al tamaño de partícula (p.ej. fracción <12 m). No existe normativa para la determinación exclusiva de la fracción de arcilla. No obstante, es posible simplificar los protocolos para la determinación exclusiva de esta fracción.

5.2.4.4. Normativa de referencia

Se ha seleccionado para la determinación del contenido de arcilla en muestras de suelo, la siguiente norma de referencia:

ISO/DIS 11277	Soil quality-Determination of particle size distribution in mineral soil material-Method by sieving and sedimentation (Calidad del suelo-Determinación de la distribución del tamaño de partícula en suelo mineral-Método de tamizado y sedimentación)
---------------	--

Para facilitar la realización del análisis evitando la aplicación de un procedimiento tan tedioso como el que se especifica en esta norma, se describe en el capítulo de procedimientos (Anexo III) un protocolo especialmente diseñado para la determinación únicamente de la fracción < 2 mm.

5.2.5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS

5.2.5.1. Definición del parámetro

Los compuestos susceptibles de contaminar el suelo son de muy diversa naturaleza y procedencia, pero sin duda son los metales pesados los elementos que aparecen con más frecuencia en concentraciones anormalmente elevadas en los suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco. Este hecho es fácilmente comprensible si se considera el arraigo que la industria derivada de la transformación y la recuperación de los metales ha tenido tradicionalmente en el territorio vasco.

Los metales pesados son constituyentes naturales de los suelos. Estos elementos aparecen en este medio formando parte de las partículas minerales, producto de la meteorización de la roca madre. Así, los metales pesados se presentan en los suelos en mayor o menor concentración, en minerales primarios como inclusiones de sus sulfuros correspondientes y como sustituciones isomórficas de otros metales constituyentes de óxidos, silicatos, carbonatos, etc. Asimismo pueden aparecer formando parte de minerales secundarios e incorporados a la materia orgánica del suelo. Las concentraciones de metales pesados en suelos naturales se encuentran dentro de un intervalo para cuya delimitación en el ámbito de la Comunidad Autónoma del País Vasco se ha llevado a cabo un estudio descrito en el documento *Calidad del Suelo. Valores Indicativos de Evaluación* que proporciona una información de gran utilidad en el campo de la contaminación del suelo. Se ha comprobado en este estudio la existencia de focos de “contaminación” de origen natural aunque puede afirmarse que este tipo de fenómenos es siempre de naturaleza local.

La variedad de metales pesados presentes en el suelo abarca prácticamente la totalidad de la tabla periódica. A pesar de ello, el ámbito de aplicación de la guía va a quedar restringido a los elementos citados a continuación: arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, y zinc. Cadmio, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc se considerarán dentro de un mismo grupo, tanto en lo que se refiere a los procedimientos de extracción como a las técnicas de determinación, mientras que ha sido necesario dedicar un capítulo aparte a arsénico y mercurio debido a la dificultad especial que entraña la cuantificación de estos dos elementos. La frecuencia de aparición en el suelo junto con la toxicidad potencial han sido los criterios utilizados para la selección de estos metales como prioritarios a la hora de estandarizar su determinación analítica.

5. Selección de la normativa de referencia

Asimismo debe tenerse en cuenta que en esta guía se considerará exclusivamente la determinación de las concentraciones totales de metales en muestras de suelo.

5.2.5.2. Metodología comparada

Extracción de metales pesados	
ISO 11466:	Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia (Calidad del suelo. Extracción de elementos traza solubles en agua regia)
NEN 6465:	Water en lucht. Monsterbehandeling van slib, slibhoudende water en luchtstof voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Agua y aire. Tratamiento de muestras de fango, agua con fango y partículas atmosféricas para la determinación de elementos por espectrometría de absorción atómica tras digestión con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico)
EPA 3050:	Acid digestion of sediments, sludges, and soils (Digestión ácida de sedimentos, fangos y suelos)
Determinación de arsénico	
NEN 5760:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de arsénico en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de generador de hidruros) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
EPA 7060:	Arsénico (AA, técnica del horno)
EPA 7061:	Arsénico (AA, generador de hidruros)
Determinación de cadmio	
ISO/CD 11047-1:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry - part 1: Determination of cadmium (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 1: Determinación de cadmio)
NEN 5762 :	Bodem. Bepaling van het gehalte aan cadmium in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de cadmio en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
EPA 7130:	Cadmio (AA, aspiración directa)
EPA 7131:	Cadmio (AA, técnica de horno)

Determinación de cobalto	
ISO/CD 11047-1:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry - Part 1: Determination of cobalt (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 1: Determinación de cobalto)
EPA 7200:	Cobalto (AA, aspiración directa)
EPA 7201:	Cobalto (AA, técnica de horno)
Determinación de cobre	
ISO/CD 11047-4:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry. Part 4: Determination of copper (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 4: Determinación de cobre)
NEN 5758:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan koper in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de cobre en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
EPA 7210:	Cobre (AA, aspiración directa)
Determinación de cromo	
ISO/ CD 11047-3 :	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry. Part 3: Determination of chromium (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 3: Determinación de cromo)
NEN 5763:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan chroom in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur (Suelo. Determinación del contenido de cromo en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido sulfúrico)
EPA 7190:	Cromo (AA, aspiración directa)
EPA 7191:	Cromo (AA, técnica de horno)
Determinación de mercurio	
NEN 5764 :	Bodem. Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140°C onder druck (Suelo. Determinación del contenido de mercurio en suelo por espectrometría de absorción atómica en un vaso de digestión de PTFE a 140°C y a presión)
NEN 6438 :	
NEN 6439 :	
EPA 7471:	Mercury in solid o semisolid waste (Manual cold vapor technique) (Mercurio en residuos sólidos o semisólidos - Técnica de vapor frío manual)

5. Selección de la normativa de referencia

Determinación de níquel	
ISO/CD 11407-6:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry. Part 6. Determination of nickel (Calidad del suelo. Determinación de metales por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 6. Determinación de níquel)
NEN 5761:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan nikkel in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de níquel en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
EPA 7520:	Níquel (AA, aspiración directa)
Determinación de plomo	
ISO/CD 11047-7:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry. Part 7. Determination of lead. (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 7: Determinación de plomo)
NEN 5761:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan lood in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de plomo en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
Determinación de zinc	
ISO/CD 11047-8:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry. Part 8. Determination of zinc (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 8: Determinación de zinc)
NEN 5761:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan zinc in grond met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de zinc en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)
EPA 7950:	Zinc (AA, aspiración directa)
EPA 7951:	Zinc (AA, técnica de horno)
Normativa general	
EPA 6010:	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica. Plasma acoplado inductivamente)
EPA 7000:	Atomic Absorption Methods (Métodos de absorción atómica)

5.2.5.3. Discusión

En el proceso de cuantificación de los metales pesados juega un papel fundamental la fase de **digestión**, a través de la cual estos elementos son extraídos de las muestras de suelo. Existen numerosos protocolos de extracción que permiten poner en disolución fracciones diferentes de los metales. El medio extractante junto con la técnica de digestión y las condiciones de operación inciden directamente sobre la concentración final del digerido hasta tal extremo que será necesario fijar un único protocolo de referencia, si se mantiene como objetivo final de esta guía metodológica la uniformización de los métodos de análisis.

El primer paso hacia la estandarización ha de ser consecuentemente la selección razonada de la fracción de metales que se ha de analizar con el fin de evaluar la calidad del suelo. Una interpretación simplicista del término contaminación conduciría a considerar como contaminante a la fracción de metales pesados de origen antrópico. De acuerdo a esta definición, el interés debería dirigirse hacia la concentración de metales no incluidos en la matriz silícea del suelo. Sin embargo, siguiendo una aproximación más realista acorde con las tendencias más actuales en materia de protección del suelo, sería la fracción disponible, la que puede suponer algún riesgo para la salud humana o el medio ambiente, la que proporcionaría una mayor información sobre el grado de contaminación y las afecciones asociadas a éste.

En la etapa exploratoria de la investigación, la evaluación de la calidad del suelo se realiza, exclusivamente, en base a la comparación de los resultados analíticos con los valores indicativos de evaluación, siendo el objetivo de esta fase la confirmación o no de las sospechas fundadas de existencia de una posible alteración. Para alcanzar este objetivo, la determinación del contenido total en metales pesados puede considerarse suficiente.

Una vez demostrada la presencia en el suelo de concentraciones anormalmente altas de contaminantes, comienza el proceso de cuantificación y evaluación de los riesgos asociados a la situación de contaminación grave (véase *Guía Metodológica de Análisis de Riesgos*). No cabe duda alguna acerca del interés que para esta labor tendría el disponer de las concentraciones de metales pesados asociadas a las diferentes fracciones del suelo. Aspectos tan importantes como la disponibilidad para las plantas o la movilidad de los contaminantes hacia las aguas subterráneas o superficiales podrían ser evaluados más correctamente en base al conocimiento de estos datos.

Sin embargo, el desarrollo de las técnicas de extracción selectiva, si bien ha conseguido grandes avances en estos últimos años, todavía no ha alcanzado

el grado de consenso necesario para su utilización como parte normalizada de las herramientas de gestión de los suelos contaminados. Algunos países están realizando grandes esfuerzos dirigidos, por un lado a homogeneizar estos métodos de extracción selectiva, y por otro lado a establecer unos estándares de calidad del suelo relacionados con el objeto de proteger (plantas, agua subterránea, salud humana, etc.), que permiten una estimación de los riesgos asociados a los emplazamientos contaminados. Estos trabajos que, desde todos los puntos de vista se dirigen en la dirección adecuada no han alcanzado el nivel necesario de estandarización. Por ello, y de forma transitoria, se ha optado por la determinación del contenido total de metales pesados en el suelo entendido éste como la fracción extraible en una mezcla de ácidos fuertes.

Dada la importancia de la etapa de extracción dentro del procedimiento de determinación de metales pesados en muestras de suelo, se han comparado numerosos métodos y normativas. En la Tabla 12 aparecen resumidos los aspectos más relevantes de algunos de los métodos estudiados. Aparte de pequeñas diferencias puntuales, existe una homogeneidad considerable en los procedimientos de extracción. Únicamente el método propuesto por la EPA se desvía apreciablemente del resto de las metodologías de uso más extendido en Europa. Estos últimos métodos proponen la utilización de agua regia (HCl:HNO_3 , 3:1) como medio extractante en un procedimiento que incluye una primera fase de predigestión a temperatura ambiente (12-16 h) y una segunda etapa de digestión a reflujo (2 h). Agua regia y digestión a reflujo serán en consecuencia, las claves del método de referencia recomendado para la extracción de metales pesados de las muestras de suelo.

Nueve son los metales en cuya **determinación** se ha centrado esta guía metodológica: arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. La frecuencia con que estos elementos se detectan en los suelos de emplazamientos contaminados junto con el potencial tóxico que representan, bien para la salud humana bien para los ecosistemas, han sido los criterios utilizados para la selección de estos metales como prioritarios a la hora de definir unos estándares de calidad y unos protocolos homogéneos para su cuantificación en muestras de suelo.

Antes de discutir los procedimientos concretos de análisis resulta necesario apuntar algunas consideraciones generales acerca de la normativa actualmente disponible para la determinación de metales pesados en muestras de suelo contaminado. Con excepción de la normativa EPA que abarca la determinación de un amplio espectro de metales pesados en residuos sólidos en general y suelo en particular, el resto ha restringido por el momento su ámbito de aplicación a un número menor de elementos. ISO aún no se ha pronunciado

Tabla 12. Comparación de métodos de digestión de muestras de suelo para la determinación espectrométrica de metales pesados

	NEN 6465	EPA 3050	BCR ³	HMSO ⁴	ADAS	BERRROW ⁵	ISO 11466
Tamaño Partícula	250 mm		90 mm	150 mm	500 mm	150 mm	150 mm
Peso muestra	máx. 0,5 g de mat. org.	1-2 g	1-3 g	30 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Secado	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Predigestión	No	No	> 12 h	> 16 h	> 16 h	> 16 h	> 16 h
Condiciones de digestión	Agua destilada hasta 50 ml, 4 ml HNO ₃ + 12 ml HCl 2,5 h reflujo	10 ml HNO ₃ 1:1, 10-15 min + 5 ml HNO ₃ con + H ₂ O ₂ hasta ox total + 5 ml HCl + 10 ml agua destilada 15 min. reflujo	2-3 ml agua dest. 7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 g reflujo	2-3 ml Agua dest. 7,5 ml/g HCl + 2,5 ml/g HNO ₃ 2 h reflujo	0,5-1 ml agua destilada + 21 ml HCl + 7 ml HNO ₃ 2 h reflujo
Preparación de disolución	Trasvase, enjuague y enrase con agua destilada Filtración	Enrasar con agua destilada. Filtración, lavado con HNO ₃ 12,5% 50°C (aprox. 2M) y enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague agua destilada. Filtración, lavado con HNO ₃ 12,5% 50°C (aprox. 2M). Enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague HNO ₃ 12,5% (aprox. 2 M). Filtración 1 ml KCl 10% Enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague HNO ₃ 12,5% (aprox. 2 M) y enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague agua dest. Filtración, lavado con HNO ₃ 12,5% a 50°C (aprox. 2 M) y enrase con HNO ₃ 12,5%	Enjuague 10 ml HNO ₃ 0,5 M filtración Lavado residual insoluble HNO ₃ (mínima cantidad) Enrase con agua destilada
Observaciones	Descripción para lodos, polvo, etc. No específica para suelos. Patrones igual matriz	Matriz approx. conocida. Elementos a determinar según técnica	Matriz para patrones desconocida Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn	Matriz para patrones desconocida Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Hg ⁶

³ BCR 141 Report

⁴ HMSO A. Methods for the Determination of Metals in Soils, Sediments and Sewage Sludge and Plants by Hydrochloric-Nitric Acid Digestion with a note on the Determination of the Insoluble Metal Contents 1986

⁵ Berrow, M.L., Stein, W.M., 1983 Extraction of Metals from Soils and Sewage Sludges by Refluxing with Aqua Regia, Analyst, 108, 270-285

⁶ Siempre que se utilice el accesorio especial descrito en la norma.

siquiera acerca de la cuantificación de mercurio y arsénico, considerados como los elementos más problemáticos del grupo.

La normativa disponible, englobada dentro de una serie sobre calidad o protección del suelo, se ha desarrollado específicamente en respuesta a una necesidad, explicitada generalmente desde la administración, de homogeneización de los procedimientos de medida en general. La ya en sí difícil tarea de evaluar y comparar los resultados de las investigaciones de suelos contaminados se complica cuando estudios de contraste proporcionan resultados contradictorios producidos generalmente por aplicación de metodologías diferentes. El espíritu uniformizador surgido de esta forma ha sido el que ha conducido a la elaboración de las normas de análisis de muestras de suelo para la determinación de metales pesados.

La problemática que representa la determinación de los metales pesados depende de las características de cada uno de ellos. No obstante, en base a las técnicas analíticas de aplicación más generalizada es posible tratar las peculiaridades de los procedimientos de forma agrupada. De esta forma, salvando pequeñas diferencias puntuales, las determinaciones de cadmio, cobalto, cobre, níquel, plomo, y zinc, y en cierto modo, de cromo, pueden ser discutidas simultáneamente mientras que arsénico y mercurio requieren un capítulo aparte.

En la Tabla 13 se resumen las técnicas analíticas, los límites de detección, algunos parámetros de operación y las interferencias de las normas ISO, NEN y EPA para la determinación de metales pesados en muestras de suelo.

Tabla 13. Parámetros de operación e interferencias indicadas en los métodos de determinación de metales pesados en muestras de suelo

Elemento	Condiciones de operación	MÉTODOS		
		ISO	NEN	EPA
Arsénico	λ (nm)	—	193,7	193,7 nm
	Interferencias	—	Antimonio > 20 µg/l Estaño > 200 µg/l Cobre, Cobalto, Níquel, Paladio	Horno-Absorción no específica. Aluminio. Generador de hidruros -cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel y plata
Cadmio	λ (nm)	228,8	228,8	228,8
	Llama	aire-acetileno	aire-acetileno	aire-acetileno
	Interferencias	Altas concentraciones de hierro	C _{Fe} > 1% (m/m)	—
Cobalto	λ (nm)	240,7	—	240,7
	Llama	aire-acetileno	—	aire-acetileno
	Interferencias	no observadas	—	—
Cobre	λ (nm)	324,8 nm	324,7	324,7
	Llama	aire-acetileno	aire-acetileno	aire-acetileno
	Interferencias	no observadas	no observadas	—
Cromo	λ (nm)	357,9	357,9	357,9
	Llama	oxido nitroso-acetileno aire-acetileno	oxido nitroso-acetileno aire-acetileno	oxido nitroso-acetileno
	Interferencias	Depresión de señal a altas concentraciones de hierro, aluminio, calcio y magnesio (en llama aire-acetileno)	Hierro (en llama aire-acetileno)	Altas concentraciones de metales alcalinos. Absorción no específica significativa
Mercurio	λ (nm)	—	253,7	253,7
	Interferencias	—	—	Sulfuro Cobre Sustancias orgánicas volátiles que absorben a 253,7 nm
Níquel	λ (nm)	232,0/352,2	232,0	232 (primaria); 352,4 (alternativa)
	Llama	aire-acetileno	aire-acetileno	aire-acetileno//oxido nitroso-acetileno
	Interferencias	Altas concentraciones de hierro	—	Altas concentraciones de hierro, cobalto o cromo
Plomo	λ (nm)	217,0	283,3	283,3 (primaria)//217,0 (alternativa)
	Llama	aire-acetileno	aire-acetileno	aire-acetileno
	Interferencias	no observadas	—	—
Zinc	λ (nm)	213,9	213,9	213,9
	Llama	aire-acetileno	aire-acetileno	aire-acetileno
	Interferencias	no observadas	—	Altas concentraciones de silicio, cobre y fosfato

Cadmio, cobalto, cobre, níquel, plomo y zinc pueden considerarse en principio elementos cuya determinación presenta pocos problemas. Tanto ISO como EPA han optado por las mismas técnicas de análisis: AAS-llama para las concentraciones más elevadas y AAS-horno para las más bajas. NEN, sin embargo, propone en todos los casos la espectrometría de absorción atómica con técnica de llama. A pesar de que aparentemente la elección del Instituto de Normalización Holandés descuida el análisis en el intervalo inferior de concentración, no debe olvidarse que las normas dictadas por este organismo responden específicamente a la necesidad de proteger el suelo y se ajustan en consecuencia a sus estándares de calidad. Los valores de referencia holandeses se encuentran, para todos los metales pesados, por encima del límite de detección que se indica en las normas correspondientes. Es por esto que el rango de medida de esta técnica cubre perfectamente los requerimientos legales; cualquier resultado analítico por debajo del límite de detección se encontrará asimismo por debajo de los valores de referencia, y no dará lugar a la adopción de ningún tipo de medida de protección del suelo.

Tabla 14. Comparación de los valores de referencia de la Comunidad Autónoma del País Vasco con los límites de concentración según ISO para la utilización de las técnicas AAS-llama y AAS-horno

Metal	Valor de referencia (mg/kg)	Valor de referencia (mg/kg) L ⁷ = 30% H ⁸ = 4,5% (suelo medio)	Valor límite (mg/kg) ⁹ AAS-llama/AAS-horno (ISO)
Arsénico	23	23	—
Cadmio	0.8	0.8	2
Cobalto	6+0.5L	21	6
Cobre	10+0.5L	25	5
Cromo	25+L	55	12
Mercurio	0.3	0.3	—
Níquel	12+L	42	12
Plomo	16+0.7L+2.1H	45	15
Zinc	50+2L	110	2

⁷ Contenido en arcilla (< 2 mm) en %

⁸ Contenido en materia orgánica en %

⁹ Este valor límite se refiere a la concentración de metal por encima de la cual se permite la aplicación de la técnica AAS-llama y por debajo de la cual se recomienda el uso de AAS-horno.

Como puede deducirse de la Tabla 14 y a la vista de los valores de referencia derivados para la Comunidad Autónoma del País Vasco, la espectrometría de absorción atómica con llama sería una técnica válida para cubrir todo el intervalo de concentraciones de metales pesados, excepto arsénico y mercurio, en suelos. Únicamente en casos en los que el contenido en arcilla sea alto, el valor de referencia se aproximará al valor límite AAS-llama/AAS-horno. Será suficiente, por lo tanto, para la determinación de cadmio, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc la recomendación de una única técnica, la AAS-llama. Tanto ISO como NEN y EPA describen procedimientos de análisis similares.

Otro factor considerado en la evaluación de la normativa, y no mencionado hasta el momento es la naturaleza de la matriz para la que se ha desarrollado el método. Tendrán preferencia las normas elaboradas específicamente para el suelo, y siempre que sea posible, las incluidas dentro de las series de protección o de calidad de este medio. Cumplen con este criterio de selección las normas ISO y NEN, mientras que EPA incluye dentro del ámbito de su normativa matrices tan diversas como agua potable, agua subterránea, residuos industriales, fangos, suelos, sedimentos y cualquier otro residuo sólido.

Dentro del grupo de elementos cuantificables por AAS-llama, el cromo es indudablemente el que mayores problemas plantea, no sólo por la importancia de las interferencias observadas en su determinación, sino también por la clara influencia del tipo de suelo en la eficacia de la extracción de este elemento mediante ácidos. En relación a la primera de estas cuestiones se propone la utilización de una llama óxido nitroso-acetileno, o en el caso de usar la llama aire-acetileno, se recomienda la adición de lantano a la disolución de medida, con el fin de eliminar fundamentalmente la interferencia causada por el hierro. Aluminio, calcio y magnesio junto con altos contenidos de metales alcalinos son algunos elementos cuya interferencia ha sido ya comprobada.

En cuanto a la digestión, se ha demostrado que la especiación del cromo en el suelo determina la eficiencia de la extracción con agua regia, a pesar de lo cual la correspondiente norma ISO no duda en recomendar este medio de digestión. La norma NEN, basándose en un estudio comparativo de cuyos resultados se ha concluido la baja eficacia de la extracción con agua regia, recomienda un método específico para este elemento que utiliza ácido nítrico y ácido sulfúrico como medio de digestión. EPA no hace distinción alguna para el cromo y considera que su extracción habitual con ácido nítrico, agua oxigenada y ácido clorhídrico conduce a la obtención de unos buenos resultados para este elemento. Siguiendo los criterios de selección de normativa pre establecidos, se ha optado por recomendar la aplicación de la correspon-

diente norma ISO para la determinación de este metal. No obstante, ante la duda sobre la eficacia de la extracción con agua regia, y tras evaluar los resultados para el cromo del ejercicio interlaboratorio llevado a cabo en el ámbito de la Comunidad Autónoma del País Vasco, se recomienda realizar esta determinación con especial cuidado evitando, en la medida de lo posible, todas las posibles fuentes de error.

El potencial tóxico del mercurio obliga a determinar concentraciones muy bajas de este metal para alcanzar los estándares de calidad del suelo (ver Tabla 14). Con el fin de lograr cuantificar estos niveles de concentración, la determinación del contenido de mercurio en muestras de suelo se realiza generalmente empleando espectrometría de absorción atómica con la técnica de vapor frío previa solubilización en medio ácido, ya que la técnica de llama es totalmente inadecuada y la de horno de grafito muy problemática. Comoquiera que el mercurio y muchos de sus compuestos son volátiles, y que parte de estos últimos son de naturaleza orgánica, el tratamiento de las muestras suele ser de carácter oxidante, realizándose éste en dispositivos que impiden las pérdidas por volatilización. El mercurio (II) inorgánico, obtenido previa digestión de las muestras se determina por absorción atómica, en fase gaseosa tras su reducción a mercurio elemental.

ISO no dispone en la actualidad de normativa específica para la determinación de mercurio en muestras de suelo por lo que la norma de referencia en esta materia deberá salir de la comparación de las normas holandesas y americanas. Las instituciones de normalización de ambos países han optado, como podría esperarse, por la técnica de vapor frío como método de medida, consistiendo la diferencia fundamental entre los protocolos propuestos en uno y otro método en el método de digestión. De acuerdo a la norma NEN 5744 el mercurio se pone en disolución tras la digestión en vaso de politetrafluoroetileno (PTFE) a 140C y bajo presión, método que permite la oxidación cuantitativa del mercurio de la disolución a mercurio (II). El método EPA 7471, por otro lado, describe dos procedimientos de digestión; el primero, empleando ácido clorhídrico, ácido nítrico y permanganato potásico en botellas de DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) a 95C y el segundo, utilizando ácido sulfúrico, ácido nítrico y permanganato potásico en autoclave a 121C. La aplicación de los tres métodos persigue dos objetivos: por un lado, evitar la pérdida de mercurio por volatilización para lo que se proponen sistemas cerrados de digestión y por otro lado, oxidar todo el mercurio a mercurio(II) empleando para ello mezclas ácidas oxidantes. De acuerdo a la norma ISO 11466, estos dos requisitos se cumplen igualmente cuando la digestión se lleva a cabo con agua regia en un sistema a reflujo, siempre y cuando se disponga de un dispositivo especial que permite recoger el mercurio volatilizado en el proceso de digestión. Por ello, a pesar de proponer como norma de referencia la

holandesa, debido a su simplicidad y a su idoneidad para la aplicación en los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco, es factible utilizar el método de solubilización propuesto por ISO para el mercurio en combinación con la técnica de AAS-vapor frío.

Junto con el mercurio, el arsénico es otro de los elementos que mayores problemas presentan para su cuantificación en muestras de suelo. Como en el caso del mercurio la técnica habitual de AAS-llama es inadecuada para alcanzar los niveles de concentración requeridos, lo cual unido a las numerosas interferencias que presenta, desaconsejan el empleo de esta técnica. Así por ejemplo, una muestra con un contenido relativamente alto de sales (1%) produce una absorción en la misma línea que el arsénico, incluso cuando este metal no está presente en la muestra. Para la medida de este elemento, la normativa propone dos técnicas; AAS-generador de hidruros (NEN y EPA) y horno de grafito (EPA). Ambas técnicas aseguran una buena calidad de los resultados si se procede meticulosamente durante todas las etapas del análisis. Sin embargo, dada la utilización que se hace en nuestros laboratorios para otras matrices y en vista de la incomodidad que supone el trabajo con el horno de grafito, se ha optado por recomendar la utilización de la primera de estas técnicas para la determinación de arsénico en muestras de suelos contaminados.

La técnica de espectrometría de absorción atómica, con sus diferentes variantes, ha sido la elegida como método de referencia para la determinación de metales pesados en muestras de suelo. Sin embargo, resulta necesario reseñar que la técnica de ICP/AES está siendo cada vez más empleada en este campo lo que ha conducido a que normativas como la publicada por EPA, disponga ya de un capítulo específico a esta metodología.

5.2.5.4. Normativa de referencia

Para la cuantificación de metales pesados en muestras de suelo se han seleccionado como normas de referencia:

Extracción de metales pesados	
ISO 11466:	Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia (Calidad del suelo. Extracción de elementos traza solubles en agua regia)

Determinación de metales pesados	
ISO 11047:	Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry (Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama)
NEN 5764:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140°C onder druk (Suelo. Determinación del contenido de mercurio en suelos por espectrometría de absorción atómica en vaso de digestión de PTFE a 140°C y a precisión)
NEN 5760:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydridege-neratietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur (Suelo. Determinación del contenido de arsénico en suelos por espectrometría de absorción atómica (técnica de generador de hidruros) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico)

5.2.6. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CIANURO

5.2.6.1. Definición del parámetro

El interés por controlar la concentración de cianuro en las aguas residuales es muy antiguo, por lo que existe una amplia metodología analítica desarrollada para este fin. En cambio, apenas existen normas que desarrollen metodología específica para la determinación de cianuro en suelos contaminados. El problema aumenta con la dificultad para definir el término “cianuro”, dificultad que se pone de manifiesto en los diferentes conceptos que se utilizan para delimitar la fracción cianurada cuantificada en la normativa existente. Se habla, en este sentido, de cianuro total, cianuro libre, cianuro complejado, cianuro fácilmente liberable, cianuro susceptible de cloración, cianuro soluble, cianuro insoluble, etc.

Sin embargo, las distintas metodologías contemplan, en general, la determinación de aquellas fracciones que proporcionan una información más fácilmente interpretable desde el objetivo final de la investigación de la calidad del suelo: por una parte, la determinación del cianuro total y por otra, la de la fracción de cianuros potencialmente más tóxica por su mayor facilidad para generar HCN.

El objetivo de esta guía metodológica será, en consecuencia, la elaboración de un procedimiento analítico que permita la determinación del cianuro total y del cianuro fácilmente liberable definidos de la siguiente manera:

- **Cianuro total.** Este término comprende los cianuros simples y complejos, incluyendo los complejos cianurados de hierro y algunos compuestos cianurados orgánicos que liberan HCN bajo las condiciones del procedimiento utilizado para su cuantificación. No se incluyen en este término tiocianatos y cianato.
- **Cianuro fácilmente liberable.** Este término incluye los cianuros alcalinos y alcalinotérreos y los cianuros metálicos disociables que liberan HCN bajo las condiciones del procedimiento utilizado para su cuantificación.

5.2.6.2. Metodología comparada

Determinación de cianuros	
NEN 6655:	Water and Soil. Photometric Determination of the Total Cyanide and Free Cyanide Content by Continuous Flow Analysis (1994) (Agua y suelo. Determinación fotométrica del contenido total y libre de cianuro mediante análisis de flujo continuo)
EPA 9010:	Total and Amenable Cyanide (Colorimetric, Manual) (1.986) (Cianuro total y disponible (Colorimetría, manual)
EPA 9012:	Total and Amenable Cyanide (Colorimetric, Automated UV) (1.986) (Cianuro total y disponible (Colorimétrico, automático UV)
SM 4500-CN B:	Preliminary Treatment of Samples (1.989) (Tratamiento preliminar de las muestras)
SM 4500-CN C:	Total Cyanide after Distillation (1.986) (Cianuro total tras destilación)
SM 4500-CN D:	Titrimetric Method (1.989) (Método de valoración)
SM 4500-CN E:	Colorimetric Method (1.989) (Método colorimétrico)
SM 4500-CN F:	Cyanide-Selective Electrode Method (1.989) (Método de electrodo selectivo a cianuro)
SM 4500-CN G:	Cyanide Amenable to Chlorination after Distillation (1.989) (Cianuro disponible a la cloración tras destilación)
SM 4500-CN I:	Weak and Dissociable Cyanide (1.989) (Cianuro débil y disociable)
ISO 6703/1 (1.984) (E):	Water Quality. Determination of Cyanide. Part 1: Determination of Total Cyanide (Calidad del agua. Determinación de cianuro. Parte 1: Determinación de cianuro total)
ISO 6703/2 (1.984) (E):	Water Quality. Determination of Cyanide. Part 2: Determination of Easily Liberatable Cyanide (Calidad del agua. Determinación de cianuro. Parte 2: Determinación de cianuro fácilmente liberable)
ISO/CD 11232 (1.993):	Soil Quality. Determination of Cyanide ¹⁰ (Calidad del suelo. Determinación de cianuro)

¹⁰Este proyecto de norma no estaba disponible a la fecha de redacción de esta guía

5.2.6.3. Discusión

En la Tabla 15 se presentan las principales características de la metodología analítica valorada para la determinación de cianuro en muestras de suelo. De la valoración de estas características es posible destacar los aspectos que se mencionan a continuación.

- Junto al proyecto de norma ISO/CD 11262 que no estaba disponible a la fecha de redacción de esta guía, la única norma aplicable específicamente a muestras de suelo es la NEN 6655 basada en una disolución previa de la muestra con solución de NaOH y en la posterior medida del cianuro en el lixiviado, mediante un procedimiento colorimétrico automático.
- El resto de los procedimientos han sido desarrollados para su aplicación específica en muestras de agua.
- Para la determinación de **cianuro total**, en todos los casos, la destilación se lleva a cabo en condiciones análogas de acidez, temperatura y duración del procedimiento, realizándose la absorción del HCN en una disolución de hidróxido sódico. La determinación de cianuro en la solución absorbente se lleva a cabo colorimétricamente en todas las normas, y en algunas adicionalmente, por otros métodos analíticos. El método colorimétrico se basa siempre en la reacción del cianuro con cloramina-T y piridina-ácido barbitúrico o reactivos similares.
- Con respecto a la determinación de la fracción de **cianuro fácilmente liberable** las normas pueden dividirse en dos grupos. En un primer grupo se incluyen aquellas normas que permiten la determinación de esta fracción de cianuro directamente, destilando la muestra en medio débilmente ácido y procediendo, a continuación, en la etapa analítica de manera similar a como se hace en el caso del cianuro total. Hay sensibles diferencias en lo que se refiere a las condiciones de la destilación en las dos normas incluidas en este grupo: SM 4500-CN e ISO 6703/2. Estas diferencias afectan tanto al reactivo base como al pH y a la temperatura de destilación. Las normas incluidas en el segundo grupo permiten la determinación de la citada fracción de cianuro indirectamente. En este caso, el cianuro susceptible de cloración asimilable al cianuro fácilmente liberable, se calcula por diferencia entre el cianuro total y el cianuro libre previamente determinado en una muestra sometida a cloración. Las dos normas incluidas en este grupo, SM 4500-CN/G y EPA 9010, son muy similares.

Tabla 15. Principales características de los métodos y normas para la determinación de cianuros

Parámetro	Método / norma	Muestras	Pretratamiento	Condiciones de la destilación				Método analítico	Observaciones
				Reactivos base	pH	Temperatura	Duración (h)		
Cianuro total	NEN 6655	Suelos	Lixiviación con NaOH 2,5 M	Radiac. UV Tampón Citrato	3,8	125°C		Colorímetrico Titulométrico Electrodo selectivo	Automático
	SM 4500-CN C, D, E, F	Aguas		H ₂ SO ₄	<1	Ebullición	1		
ISO 6703/1		Aguas	HCl	<1	Ebullición	1	NaOH	Colorímetrico Titulométrico Electrodo selectivo	Manual
EPA 9010		Aguas		H ₂ SO ₄	<1	Ebullición	1	Colorímetrico Titulométrico T. Tyndall	Manual
Cianuro fácilmente liberable	NEN 6655	Suelos	Lixiviación con NaOH 2,5 M	HCl	3,8	125°C		Colorímetrico	Automático
	SM 4500-CN I	Aguas	Tampón acetato	4,5 a 6,0	Ebullición	1	NaOH		
ISO 6703/2		Aguas	Tampón bifalato	3,9	Ambiente	4	NaOH	Colorímetrico Titulométrico T. Tyndall	Manual
Cianuro susceptible de cloración	EPA 9010	Aguas	Ca(ClO) ₂ a pH 11-12, 1 h	H ₂ SO ₄	<1	Ebullición	1	Colorímetrico Titulométrico	Manual
	SM 4500-CN G	Aguas	Ca(ClO) ₂ a pH 11-12, 1 h	H ₂ SO ₄	<1	Ebullición	1		

Notas:

- Método colorímetrico: Cloramina-T/piridina-ácido barbitúrico
- Método titulométrico: Valoración con AgNO₃ e indicador
- La norma EPA 9012 y la EPA 9010 son similares, permitiendo la primera de ellas el análisis automático

Como ya se ha mencionado anteriormente, se ha optado por la utilización de un procedimiento analítico que permita la determinación de cianuro total y de la fracción de cianuro fácilmente liberable en muestras de suelo.

A pesar de ser la única aplicable a muestras de suelo, se ha desestimado la norma NEN 6655 como base de este procedimiento fundamentalmente por dos razones; por una parte, debido al pretratamiento peculiar de lixiviación básica que emplea frente a la habitual destilación ácida directa de la muestra contemplada por la normativa restante y, por otro lado, a causa de la sofisticación del método de análisis que propone y que no es utilizado habitualmente por los laboratorios de la Comunidad Autónoma del País Vasco.

En consecuencia, la norma base de la propuesta se ha seleccionado de la normativa aplicable al análisis de aguas, asimilando la muestra de suelo húmedo, tamizado a 2 mm, en suspensión en una solución diluida de hidróxido sódico (o en agua) a la muestra de agua. Se parte de una muestra de suelo húmedo ya que durante el secado, incluso al aire, puede perderse cianuro por volatilización como ácido cianhídrico. Por otro lado, se propone una disolución de hidróxido sódico para preparar la suspensión de la muestra con el fin de asimilarla a una de agua preservada en medio básico, punto de partida habitual en el análisis de aguas.

En el caso de la determinación de **cianuro total**, la suspensión de suelo se destila según SM 4500-CN C. En el caso de la determinación de **cianuro fácilmente liberable**, se destila según SM 4500-CN I. En ambos casos la determinación de cianuro en las disoluciones de absorción se puede realizar por alguno de los tres métodos analíticos: según SM 4500-CN D, E o F. Si se utiliza como método analítico el colorimétrico, el límite de cuantificación es de 1 mg CN/kg, referido a suelo seco, claramente inferior al Valor Indicativo de Evaluación más bajo de los propuestos en la propuesta de Plan Director para la Protección del Suelo (1.994) que se corresponde con los 10 mg/kg para VIE-B de cianuro (libre).

Se ha desestimado el método de determinación de cianuro susceptible de cloración por ser éste un método indirecto de determinación (por diferencia) que además puede presentar problemas si la muestra tiene elevados contenidos de materia orgánica. En la determinación de cianuro fácilmente liberable se ha optado por el método SM 4500-CN I en lugar de la norma ISO 6703/2, principalmente por dos razones; la primera, por la duración de la etapa de destilación y la segunda, por coherencia con el resto de metodología propuesta (SM).

5.1.6.4. Metodología recomendada

Se propone una metodología analítica que permite determinar los contenidos de cianuro total y de cianuro fácilmente liberable en muestras de suelo.

Extracción:	Según metodología consensuada por el equipo redactor de esta guía metodológica y descrito en el correspondiente capítulo de procedimientos
Determinación:	SM 4500-CN (1.989). Cianuro

En el momento que se apruebe definitivamente la norma ISO 11262 *Soil quality. Determination of cyanide (Calidad del suelo. Determinación de cianuro)*, ésta se convertirá en la normativa de referencia.

5.2.7. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

5.2.7.1. Definición del parámetro

Se definirán, en el ámbito de aplicación de esta guía metodológica, los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como aquellas sustancias con un punto de ebullición inferior a 200°C a presión atmosférica (ver Tabla 1) entre los que se incluyen los siguientes grupos:

- hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y naftaleno;
- hidrocarburos alifáticos clorados como diclorometano, triclorometano, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1- y 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno y clorobenceno;
- otros compuestos orgánicos con una volatilidad similar.

Tabla 16. Compuestos volátiles con puntos de ebullición inferiores a 200°C, con sus correspondientes presiones de vapor a 20°C, y sus puntos de ebullición y fusión

Compuesto	Presión de vapor 20°C (kPa)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
pentano	57.3	36	-130
diclorometano	47.8	40	-97
1,1-dicloroetano	29.0	57	-97
triclorometano	24.9	61	-64
hexano	18.2	69	-95
1,1,1-tricloroetano	13.3	74	-31
tetraclorometano	12.0	77	-23
benceno	10.6	80	6
1,2-dicloroetano	9.4	84	-35
2-metilhexano	7.4	90	-118
3-metilhexano	6.8	92	-119
heptano	4.9	98	-91
tolueno	3.5	111	-95
1,1,2-tricloroetano	3.1	113	-37
3-metilheptano	2.4	115	-121
2-metilheptano	2.5	118	-110
octano	1.5	125	-57
clorobenceno	1.2	132	-45
etilbenceno	1.13	136	-95
p-xileno	1.08	138	13
m-xileno	1.05	139	-48
o-xileno	0.93	144	-25
nonano	0.75	151	-54
1,3,5-trimetilbenceno	0.47	165	-45
1,2,4-trimetilbenceno	0.35	170	-44
decano	0.24	174	-30
2-clorofenol	0.40	175	7
1,2,3-trimetilbenceno	0.56	176	-26

En concreto, y dentro de este amplio grupo de compuestos químicos, se contemplarán como objetivo de esta guía metodológica las siguientes sustancias:

- **Compuestos aromáticos volátiles.** Dentro de este grupo se incluirán los denominados comúnmente BTEX (benceno, tolueno, xileno y etilbenceno), estireno y naftaleno.

- **Compuestos clorados volátiles.** Dentro de esta familia, el estudio se va a centrar en los siguientes compuestos:

- diclorometano
- triclorometano o cloroformo
- 1,2-dicloroetano
- tetraclorometano o tetracloruro de carbono
- tricloroeteno o tricloroetileno
- tetracloroetileno o percloroetileno
- diclorobencenos (1,2-, 1,3- y 1,4-)
- triclorobencenos (1,3,5-, 1,2,4- y 1,2,3-)

Sin embargo, siguiendo las recomendaciones que se proponen en este capítulo de la guía metodológica sería posible la determinación de cualquier otro compuesto perteneciente a la familia de los compuestos orgánicos volátiles.

5. Selección de la normativa de referencia

5.2.7.2. Metodología comparada

Determinación de compuestos orgánicos volátiles	
NVN 5732	Gaschromatografische bepaling van het gehalt aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de "purge and trap" methode en thermische desorptie (Determinación cromatográfica del contenido de hidrocarburos aromáticos volátiles y naftaleno e hidrocarburos halogenados volátiles mediante el método de "purge and trap" y desorción térmica)
ISO/CD 15009¹¹	Soil quality. Gaschromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and halogenated hydrocarbons - purge and trap method with thermal desorption (Calidad del suelo - Determinación por cromatografía de gases del contenido de hidrocarburos aromáticos volátiles, naftaleno e hidrocarburos halogenados - método de purga y trampa con desorción térmica)
EPA 5030	Purge and trap (Purga y trampa)
EPA 8010	Halogenated volatile organics (Compuestos orgánicos volátiles)
EPA 8020	Aromatic volatile organics (Compuestos orgánicos aromáticos volátiles)
EPA 8021 A	Halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and electrolytic conductivity detectors in series: capillary column technique (Determinación de compuestos halogenados volátiles por cromatografía de gases con detectores de fotoionización y conductividad electrolítica en serie: técnica de columna capilar)
EPA 8060 A	Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique (Determinación de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC/MS): técnica de columna capilar)

5.2.7.3. Discusión

La comparación de la normativa existente para la determinación de compuestos orgánicos volátiles se limita a la establecida por la EPA frente a la dictada por el organismo estandarizador de los Países Bajos ante la dificultad de acceso al borrador de norma ISO/CD 15009.

¹¹ Este proyecto de norma no estaba disponible a la fecha de redacción de guía.

La normativa EPA opta por la presentación de varias normas en las que se describen las diferentes fases del proceso de cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles. Así aparecen diferenciados los aspectos relacionados con la preparativa de la muestra de aquellos en los que se detallan las condiciones cromatográficas. Por el contrario, la metodología holandesa reúne ambos aspectos en una única norma.

Es la norma EPA 5030 la que describe la preparativa de la muestra extendiendo su ámbito de aplicación no sólo a muestras de suelo, sino también de sedimentos y aguas. Esta norma ofrece dos opciones para el tratamiento de muestras:

- Extracción en metanol y análisis de extracto por cromatografía de gases (opción recomendada para muestras en las que se prevean concentraciones superiores a 1 mg/kg de cada compuesto objeto de análisis).
- Análisis directo de la muestra (opción recomendada para muestras con concentraciones previstas inferiores a 1 mg/kg para cada compuesto objeto de análisis).

Esta norma contempla la posibilidad de utilizar automuestreadores de purga y trampa (purge and trap) y espacio de cabeza (headspace).

Cuatro son las normas EPA que describen las condiciones cromatográficas aplicables a la determinación de compuestos orgánicos volátiles en muestras de suelo: EPA 8010, EPA 8020, EPA 8021 A y EPA 8260 A. La diferencia central entre ambas metodologías radica en los detectores utilizados:

- EPA 8021 A: Detector de fotoionización de llama (PID) y detector específico para halogenados (HSD) con la posibilidad de trabajar con cada detector independientemente o en serie.
- EPA 8260 A: Detector de espectrometría de masas (MS).

La normativa holandesa (NVN 5732) incluye tanto el tratamiento de la muestra como las condiciones cromatográficas. Esta norma limita su ámbito de aplicación a muestras de suelo proponiendo la extracción de los compuestos orgánicos volátiles en metanol tras lo cual aconseja la introducción de los volátiles en el cromatógrafo a través de un sistema de purga y trampa. En contraposición a la normativa EPA, ésta recomienda la utilización de detectores de ionización de llama (FID) y de captura de electrones (ECD) que, como ocurría en la norma EPA 8021 A, pueden estar dispuestos en serie o ser utilizados independientemente.

5. Selección de la normativa de referencia

Tabla 17. Principales características de los métodos y normas para la determinación de compuestos orgánicos volátiles

Método	Ámbito aplicación	Preparación muestra	Automuestreador	Columna	Detector	Calibración	Estándar interno
NVN 5732	- Suelos - Preparativa muestra - Condiciones cromatográficas	- Extracción metanol	- Purga y trampa - Desorción química	- Capilar	- FID - ECD	- Estd. interno	- Tolueno-D8 - Tolueno-D10 - 1,4-Diclorobutano - a,a,a'-Trifluorotolueno - 2-bromofluorobenceno
EPA 5030	- Suelos, sedimentos, aguas - Preparativa muestra	- Extracción metanol	- Purga y trampa - Desorción térmica - Espacio de cabeza - Inyección directa	--	--	- Estd. interno	- Sin definir
EPA 8010	- Condiciones cromatográficas	--	--	Empaquetada	- HSD	--	--
EPA 8010	- Condiciones cromatográficas	--	--	Empaquetada	- PID	--	--
EPA 8021 A	- Condiciones cromatográficas	--	--	Capilar	- HSD - PID	--	--
EPA 8260 A	- Condiciones cromatográficas	--	--	Capilar	- MS	--	--

Tanto la normativa EPA como la holandesa permiten alcanzar límites de detección adecuados para la investigación de emplazamientos contaminados. Para el grupo de los compuestos orgánicos volátiles, el Valor Indicativo de Evaluación más bajo corresponde al benceno con 0,5 mg/kg.

Tabla 18. Límites de detección para los compuestos orgánicos volátiles

Compuesto	EPA 8010 (mg/l)	EPA 8020 (mg/l)	EPA 8021 PID	A (mg/l) HSD	EPA 8260 A (mg/l)	NVN 5732 (mg/kg)
Diclorometano	-	-	-	0,02	0,09	0,01
Triclorometano	0,05	-	-	0,02	0,04	0,01
1,1-Dicloroetano	0,07	-	-	0,07	0,03	0,01
1,2-Dicloroetano	0,03	-	-	0,03	0,02	0,01
Tetraclorometano	0,12	-	-	0,01	0,02	0,01
Tricloroetileno	0,12	-	0,02	0,01	0,02	0,01
Tetracloroetileno	0,03	-	0,05	0,04	0,05	0,01
Cloruro de vinilo	0,18	-	0,02	0,04	0,04	-
1,2-Diclorobenceno	0,15	0,4	0,05	0,02	0,05	0,01
1,3-Diclorobenceno	0,32	0,4	0,02	0,02	0,05	-
1,4-Diclorobenceno	0,24	0,3	0,007	0,01	0,04	-
1,2,4-Triclorobenceno	-	-	0,02	0,03	0,20	-
1,2,3-Triclorobenceno	-	-	-	0,03	0,14	-
1,3,5-Triclorobenceno	-	-	-	-	-	-
Benceno	-	0,2	0,009	-	0,03	0,1
Tolueno	-	0,2	0,01	-	0,08	0,1
Etilbenceno	-	0,2	0,005	-	0,03	0,1
m-xileno	-	-	0,01	-	0,03	0,1
p-xileno	-	-	0,01	-	0,06	0,1
o-xileno	-	-	0,02	-	0,06	0,1
Estireno	-	-	0,01	-	0,27	0,1
Naftaleno	-	-	0,06	-	0,10	0,1

De acuerdo a la información disponible, el proyecto de norma ISO/CD 15009 propone la extracción de los compuestos orgánicos en metanol o en dimetilformamida y su cuantificación cromatográfica tras la introducción en el sistema de purga y trampa.

5. Selección de la normativa de referencia

Existe un consenso generalizado en lo que a este grupo de compuestos se refiere por lo que, en principio, la aplicación de cualquiera de las metodologías comparadas conduciría a resultados comparables. No obstante, se ha optado por recomendar la normativa EPA en tanto en cuanto la norma ISO/CD 15009 no supere el estado de proyecto.

5.2.7.4. Metodología recomendada

Se propone para la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles la utilización de la siguientes normativa:

EPA 5030	Purge and trap (Purga y trampa)
EPA 8021 A	Halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and electrolytic conductivity detectors in series: capillary column technique (Volátiles halogenados por cromatografía de gases usando detectores de fotoionización (PID) y de conductividad electrolítica (HSD) y columnas capilares)
EPA 8260 A	Volatile organic compounds by gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique (Compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS): técnica de columna capilar)

En el momento en que se apruebe definitivamente la norma ISO 15009 *Soil quality - Gaschromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, napthalene and halogenated hydrocarbons - purge and trap method with thermal desorption* (*Calidad del suelo - Determinación por cromatografía de gases de hidrocarburos aromáticos volátiles, naftaleno e hidrocarburos halogenados - método de purga y trampa con desorción térmica*), ésta se convertirá en la norma de referencia.

5.2.8. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FENOLES

5.2.8.1. Definición del parámetro

En el ámbito de esta guía metodológica se van a considerar los compuestos fenólicos desde dos puntos de vista diferentes: como parámetro global, en lo que se conoce como índice de fenoles, y como grupo de compuestos indivi-

duales. Esta doble clasificación conlleva una definición y un estudio diferenciado de las metodologías analíticas para cada caso.

Índice de fenoles. La definición del índice de fenoles es función de la metodología de análisis empleada en su determinación, metodología que se detallará en posteriores apartados. No obstante, se puede adelantar que el procedimiento que se propone está basado en la norma ISO 6439 según la cual el término “índice de fenoles” incluye únicamente aquellos fenoles que reaccionan con la 4-aminoantipirina bajo condiciones específicas para dar compuestos coloreados. El resultado final es un número que indica la concentración expresada como miligramos de fenol contenidos por kilogramo de suelo, ya que se escoge como patrón en la determinación el propio fenol (C_6H_5OH), y cualquier coloración producida por reacción de cualquier otro compuesto fenólico se mide como fenol y se expresa como índice de fenol.

De entre los compuestos fenólicos que producen coloración en las condiciones de análisis cabe citar los que poseen sustituyentes en posición *para* de tipo carboxilo, halogenados, hidroxilo, metoxilo y ácido sulfónico. Sin embargo, los radicales alquilo, arilo y nitro en posición *para* no desarrollan color. Esta constatación junto con el hecho de que la destilación requerida en la metodología puede tener rendimientos inferiores al 100%, hace que el resultado obtenido para el índice de fenoles sea la mínima concentración de compuestos fenólicos susceptible de estar presente en la muestra. Por lo tanto, si en la investigación de un suelo contaminado el valor obtenido para el índice de fenol se encontrara en un intervalo crítico, podría ser necesario proceder a la determinación de los fenoles individuales.

Fenoles individuales. El procedimiento de análisis que se propone contempla la determinación en suelos de los siguientes compuestos fenólicos:

- fenol
- cresoles: o-, m- y p- cresol
- clorofenoles: 2-clorofenol
 2,4-diclorofenol
 2,6-diclorofenol
 2,4,6-triclorofenol
 pentaclorofenol

La inclusión de los citados compuestos fenólicos en la determinación obedece a su mayor presencia como contaminantes en el suelo, bien por tratarse

de subproductos de la industria, bien por ser susceptibles de generarse por reacciones de cloración del propio fenol. El hecho de no incluirse todos y cada uno de los diecinueve clorofenoles existentes se debe a la gran laboriosidad analítica que supone su determinación tal y como se verá en la revisión metodológica realizada. Se ha considerado suficiente realizar a modo de barriendo la determinación de cinco de ellos, propuestos entre otros en EPA 8040, la cual puede llevarse a cabo de una forma más sencilla (sin necesidad de formación de derivados) siempre y cuando los límites de cuantificación y las interferencias lo permitan. No obstante, es necesario reseñar, que si bien se ha definido un número concreto de compuestos fenólicos, el procedimiento que finalmente se propone permite detectar la presencia de otros derivados como por ejemplo otros clorofenoles y nitrofenoles.

5.2.8.2. Metodología comparada

5.2.8.2.1. Índice de fenoles

No se ha identificado ninguna metodología específica de índice de fenoles para suelos, por lo que el procedimiento propuesto estará basado en los métodos existentes para la determinación del citado parámetro en agua.

En la siguiente tabla se indican las referencias completas de las metodologías disponibles para el análisis del índice de fenoles en aguas:

Determinación del índice de fenoles	
ASTM-D-1783-87	Standard Test Methods for Phenolic Compound in Water (Métodos estándar de ensayo para compuestos fenólicos en agua)
DIN 38409-4-16	Summarische Wirkungs-und Stoffkenngrößen.Bestimmung des Phenol-Index (Medidas generales de efectos y sustancias. Determinación del índice de fenoles)
SM 5530-Phenols	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1.989) (Métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales)
EPA 9065 A	Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with distillation). (Compuestos fenólicos, espectrofotometría manual con 4-AAP y destilación)
EPA 9066 A	Phenolics (Colorimetric, Automate 4-AAP with Distillation) (Compuestos fenólicos, colorimetría automática con 4-AAP y destilación)
EPA 9067 A	Phenolics (Spectrophotometric, MBTH with Distillation) (Compuestos fenólicos, espectrofotometría con MBTH y destilación.)

5.2.8.2.1. Fenoles individuales

La información recopilada referente al análisis de fenoles individuales comprende las siguientes normativas y métodos: EPA 8040, EPA 8270, NEN 5736 y VPR C88-14.

Determinación de fenoles individuales	
EPA 8040	Phenols by Gas Chromatography (Determinación de fenoles por cromatografía de gases)
EPA 8270 B	Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry: Capillary Column Technique. (Determinación de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases/espectrometría de masas: técnica de columna capilar)
NEN 5736	Bodem. Gaschromatographische bepaling van de gehalten aan chloorfenolen in grond (Suelo. Determinación cromatográfica del contenido de clorofenoles en suelo)
VPR C85-14	Voorlopige praktijkrichtlijn bodem. Grond en grondwater, opwerking en analyse chloorfenolen (Directrices provisionales de suelo. Suelo y agua subterránea, preparación y análisis de clorofenoles)

5.2.8.3. Discusión

5.2.8.3.1. Índice de fenoles

Los métodos descritos en las normas ASTM, DIN e ISO y en los métodos SM y EPA 9065 consisten básicamente en una destilación de la muestra de agua para aislar los compuestos fenólicos y reacción del destilado con 4-aminoantipirina (AAP) a pH básico para formar derivados coloreados. La absorbancia de la disolución es medida a una longitud de onda determinada calculándose a continuación la concentración de compuestos fenólicos a partir de una recta de calibración (concentración-absorbancia) obtenida con patrones de fenol. El citado método, *método colorimétrico directo*, se emplea cuando los índices de fenol esperados son superiores a 0,1 mg/l. Para concentraciones inferiores, se emplea el *método por extracción con cloroformo* que introduce una ligera variante sobre el anterior, consistente en extraer con cloroformo la disolución fenólica coloreada tras reacción con la AAP y determinar la absorbancia sobre dicho extracto orgánico.

La norma DIN ofrece una posibilidad adicional de añadir el reactivo AAP

directamente sobre el agua sin necesidad de una destilación previa. El método EPA 9066 es similar a los anteriores con la diferencia de que la determinación está totalmente automatizada. El método EPA 9067 difiere en que se utiliza metilbenzotiazolinona (MBTH) en lugar de AAP para generar los derivados fenólicos coloreados.

La gran similitud entre todas las metodologías comparadas hace que la selección de un método se realice, no por criterios técnicos (cualquiera de ellas podría ser igualmente válida), sino por criterios de universalidad. En este sentido se ha optado por recomendar la norma ISO 6439. No obstante, dado que estas normas han sido desarrolladas para la determinación del índice de fenoles en muestras de agua y no de suelo, la norma recomendada deberá ir precedida de un procedimiento de extracción adoptado por consenso del grupo de elaboración de esta guía (ver Anexo III) y que será recomendado, en tanto en cuanto no se establezca una normativa específica para este parámetro.

5.2.8.3.2. Fenoles individuales

A diferencia de lo comentado para el índice de fenoles, hay que decir que los métodos citados se refieren a la determinación de fenoles en suelos, bien específicamente, como en la NEN y la VPR, bien considerando además otras matrices sólidas, tal es el caso de las EPA. No obstante, ninguno de los métodos descritos en las mencionadas normas contempla la determinación en toda su amplitud de los compuestos fenólicos; así las normas NEN y VPR abarcan la familia completa de los clorofenoles, sin incluir ningún otro tipo de compuesto fenólico. Por el contrario, la EPA 8040 contempla un gran número de compuestos fenólicos como el fenol, cresoles, nitrofenoles y clorofenoles aunque sin referirse a todos los isómeros existentes. La EPA 8270 es una metodología para compuestos semivolátiles en general, pero incluye en su listado gran número de compuestos fenólicos y aporta como principal ventaja analítica la posibilidad de utilización de un detector de espectrometría de masas (GC/MS) que puede ayudar a la identificación de los compuestos analizados mediante cromatografía.

Las normas NEN 5736 y VPR C88-14, aunque con ligeras variantes, son de gran similitud. Ambas son aplicables a la determinación de diecinueve clorofenoles en suelos. El método consiste en extraer con tolueno la muestra de suelo acidificada; el extracto en tolueno es posteriormente extraído con una disolución de carbonato potásico a la cual se adiciona anhídrido acético y éter de petróleo o hexano. Se separa la fase orgánica, la cual contendrá los acetatos derivados de los clorofenoles objeto de análisis, y se analiza median-

te cromatografía de gases con detector de electrones (GC/ECD).

En el método EPA 8040 la extracción del suelo puede realizarse mediante soxhlet o ultrasonidos. Seguidamente se procede a una purificación mediante partición ácido-base. Para el extracto orgánico resultante se ofrecen dos posibilidades. La más sencilla es proceder directamente al análisis cromatográfico con detector de ionización de llama (GC/FID) en columna empaquetada. En el caso de requerirse eliminar interferencias o bajar el límite de detección se propone un proceso de derivatización y posterior análisis del derivado mediante GC/ECD en columna empaquetada.

La EPA 8270 ofrece un método que abarca un gran número de compuestos orgánicos, neutros, ácidos o básicos que son solubles en cloruro de metileno. En la fase inicial de extracción del suelo admite, además de la utilización del soxhlet y del ultrasonidos, la extracción soxhlet automatizada (soxtec). Propone diversos métodos de purificación, algunos específicos para fenoles, e introduce el análisis mediante cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS) junto con el empleo de columnas capilares.

A la hora de seleccionar uno de los métodos de trabajo, la norma NEN 5736 presenta una importante limitación y es el hecho de considerar exclusivamente los clorofenoles, lo que no posibilita la determinación del fenol y los cresoles, entre otros. Por otro lado, requiere forzosamente una derivatización, lo que obliga a un proceso laborioso y a disponer de un gran número de patrones de clorofenoles (y de sus correspondientes derivados acetilados) algunos de difícil adquisición y cuya preparación debe abordarse en el propio laboratorio de análisis. La ventaja de esta norma reside en que, si el único objetivo fuera la determinación de clorofenoles, ésta es una norma muy concisa.

El método EPA 8040, permite cuantificar una mayor gama de compuestos fenólicos sin restringir tanto la metodología. De hecho sugiere dos métodos diferentes de extracción y dos métodos para el análisis cromatográfico, de diferente complejidad (directo o por derivatización) en función del tipo de muestra o límite de sensibilidad requerido. Por lo tanto, si bien no de forma tan precisa, este método permite la determinación de los componentes considerados en la NEN 5736, en una de sus variantes.

5.2.8.4 Metodología recomendada

5.2.8.4.1. Índice de fenoles

La metodología recomendada para la determinación del índice de fenoles

5. Selección de la normativa de referencia

Tabla 19. Principales características de los métodos y normas para la determinación de fenoles individuales

Norma	Pretratamiento	Extracción	Interferencias / clean-up	Concentración	Análisis y cuantificación	Control de calidad	Compuestos determinados
EPA 8040	Mezclar la muestra húmeda con sulfato sódico anhídrico. Extracción Soxhlet: 10 g suelo + 10 g sulfato. Ultrasonidos: - fenoles < 20 mg/kg: 30 g suelo + 60 g sulfato - fenoles > 20 mg/kg: 2 g suelo + 5 g sulfato	- Soxhlet (EPA 3540): 300 mL de acetona/hexano o cloruro metílico/acetona (1:1) 16-24 horas a 4-6 ciclos/hora. - Ultrasonidos (EPA 3550): hexano/acetona (1:1)	Principales interferencias: coextracción de otros compuestos no fenólicos presentes en el suelo y descomposición de los fenoles en tanatos. Cleanup: partición ácido-base según EPA 3650. Posibilidad de eliminar algunas interferencias por derivatización con bromuro de pentafluorobencilo	Dispositivo Kuderna-Danish. El volumen final, así como el solvente, dependerá de si el análisis se realiza directamente o por derivatización	- Método directo: Análisis GC/FID en columna empacada. Calibración con patrón interno o externo (EPA 8000)	Adición de "surrogate standard" en muestras blanco y patrones para verificar la efectividad del método. Necesario comprobar los porcentajes de recuperación y los límites de detección de los compuestos fenólicos mediante adicionales empaqueadas. Calibración externa con 5 o más estándares de calibración derivados	Fenol Cresoles Nitrofenoles Los siguientes clorofenoles: - 2-clorofenol - 2,4-diclorofenol - 2,6-diclorofenol - 2,4,6-triclorofenol - triclorofenoles - tetraclorofenoles - pentaclorofenol
NEN 5736	20 g suelo húmedo + 5 ml de agua bidestilada. Acidificar con ácido fosfónico a pH 4.	Tres extracciones con 40, 40 y 20 ml de tolueno durante 1 hora, 1 hora y 16 horas respectivamente	No hace referencia a interferencias concretas. Se aislan los componentes por derivatización por acetilación: extracción de la disolución orgánica con carbonato de potásico, anhídrido acético y éter de petróleo	Mediante rotavapor. El volumen depende de la concentración de fenoles. Se centrará de manera que la concentración quede incluida en el rango lineal de la curva de calibración.	Analisis GC/ECD con columna capilar e inyección "on-column". Cuantificación con rectas de calibrado y patrón interno (se puede emplear 4-bromofenol, 2,4-dibromofenol y sus correspondientes acetatos).	Se define el factor de calidad Q, que controla la bondad de la cuantificación de los estándares internos. Si Q > 1,05 se introduce un factor de corrección en el cálculo de las concentraciones de clorofenol.	Todos los clorofenoles (19 en total) que incluyen: - monoclorofenoles (3) - diclorofenoles (6) - triclorofenoles (6) - tetraclorofenoles (3) - pentaclorofenoles (1)

será la siguiente:

Extracción	Según metodología consensuada por el equipo redactor de esta guía metodológica y descrito en el correspondiente capítulo de procedimientos
Determinación	ISO 6439. Water Quality. Determination of Phenol Index (Calidad del agua - Determinación del índice de fenoles)

En el momento en que se desarrolle normativa ISO para la extracción de fenoles, ésta se convertirá en la normativa de referencia.

5.2.8.4.2. Fenoles individuales

La metodología recomendada para la determinación de fenoles individuales será la siguiente:

EPA 8040	Phenols by Gas Chromatography (Fenoles por cromatografía de Gases) Contemplando la posibilidad de utilizar un equipo GC/MS, cuando menos para el análisis cualitativo, columnas capilares y extracción soxhlet automatizado, tal y como se detalla en el método EPA 8270.
-----------------	---

5.2.9. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HALOGENUROS ORGÁNICOS EXTRAIBLES (EOX)

5.2.9.1. Definición del parámetro

La importancia del análisis de los halogenuros orgánicos extraibles (EOX) en el estudio de la calidad del suelo radica en dos aspectos principales. En primer lugar, la medida del parámetro en sí proporciona una idea de la alteración que ha podido sufrir el suelo ya que prácticamente la totalidad de los compuestos susceptibles de ser medidos como EOX son de origen antropogénico, bien sea industrial, agrícola o urbano. En segundo lugar, el ensayo de EOX es una herramienta que permite una exploración rápida del suelo contaminado previa a un estudio más pormenorizado, normalmente

más caro, de los compuestos organohalogenados específicos que contribuyen al valor total de EOX (por ejemplo, plaguicidas, policlorobifenilos, etc.).

Los halogenuros orgánicos extraíbles (EOX) se definen como los compuestos organohalogenados no volátiles que pueden ser separados del suelo siguiendo un determinado procedimiento de extracción, pirolizando el extracto en un horno de tubo de cuarzo para la pirolización del extracto y llevando a cabo una valoración culombimétrica. Una de las características de este método es la no determinación de los compuestos orgánicos de flúor, la baja detección de los compuestos de bromo, aproximadamente un 60%, y la aún menor detección de los compuestos de iodo, alrededor del 30%, ya que, la detección se basa en la precipitación de los halogenuros de plata y éste es muy diferente para cada halógeno. Este es el motivo por el cual la definición del parámetro no incluye entre los compuestos cuya cuantificación permite, los compuestos organofluorados y que haya salvedades sobre la cuantificación de los organobromados y organoiodados.

De esta definición se desprende que los EOX son un grupo muy heterogéneo de compuestos que incluye compuestos clorados como plaguicidas clorados, clorofenoles, clorobencenos o policlorobifenilos, bromados, con actividad biocida como el bromofenol, el bromofos, el bromopropilato o el ácido 5-bromosalicilhidroxiamico o productos de uso industrial como el ácido p-bromobenzoico, el bromobenceno o la p-bromoanilina. En lo referente a los compuestos yodados es posible mencionar ejemplos como el yodoquinol o el yodofenfos con acción biocida o la yonona utilizada en la industria cosmética.

5.2.9.2. Metodología comparada

Determinación de halogenuros orgánicos extraíbles	
NEN 5735:	Bodem. Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchttige, met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogenenverbindingen (EOX) (Suelo. Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados (EOX) no volátiles extraíbles en acetona y éter de petróleo).
NEN 5777:	Bodem. Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchttige met petroleumether en aceton extraheerbare organohalogenenverbindingen (EOX) in waterbodem met behulp van coulometrie. (Suelo. Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados (EOX) no volátiles extraíbles con éter de petróleo y acetona en sedimentos por culombimetría).

VPR C88-15:	Voorlopige Praktijkrichtlijnen Bodem. Extraheerbare organohalogenen verbinlingen (EOX) (Directrices provisionales de suelo. Compuestos organohalogenados extraíbles)
DIN 38414-17:	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: sludge and sediments (Group S). Determination of strippable and extractable organically bound halogens (S 17) (Métodos estándar alemanes para la evaluación de agua, agua residual y fango: fango y sedimento (Grupo S). Determinación de organohalogenados lixiviados y extraíbles)
DIN 38409-14:	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Summary indices of actions and substances (Group 4). Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX) (H 14). (Métodos estándar alemanes para la evaluación de agua, agua residual y fango. Índices globales de acciones y compuestos (Grupo 4). Determinación de compuestos organohalogenados adsorbibles (AOX) (H 14))
EPA 9020:	Total organic halides (TOX) (Haluros orgánicos totales (TOX))
EPA 9022:	Total organic halides (TOX) by neutron activation analysis (Haluros orgánicos totales (TOX) por análisis de activación de neutrones)
ISO 9562:	Water quality - Determination of adsorbable organic halogens (Calidad del agua - Determinación de halógenos orgánicos adsorbibles)

5.2.9.3. Discusión

A pesar de que se hayan valorado un número significativo de normas y metodologías estándar, solamente dos de ellas, la NEN 5735 y la DIN 3814 (S 17) se ajustan en mayor o menor medida a los objetivos de esta guía metodológica. El resto aunque han proporcionado información válida en la evaluación de este trabajo no pueden ser utilizadas como normativa de referencia bien por no ajustarse al parámetro objeto de estudio, EOX, bien por haber sido desarrolladas para la determinación de este parámetro en otros medios ambientales.

El proyecto de norma NEN 3735 describe el método para la determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados no volátiles extraíbles en éter de petróleo. Esta norma es aplicable a la determinación de EOX en todo tipo de suelos con una concentración expresada como cloro, en base al peso seco superior a 0,1 mg/kg.

Por su parte la norma DIN 38414 (S 17) permite determinar, junto al contenido de compuestos organohalogenados purgables (POX), la concentración de EOX en lodos y sedimentos en concentraciones superiores a 1 mg/kg de sólidos. Los compuestos organohalogenados son recogidos mediante extracción en hexano (para el caso de los EOX) y posteriormente pirolizados en una llama hidrógeno/oxígeno. Los productos de la mineralización presentes en el condensado son determinados por medio de una reacción argentométrica o por un método equivalente.

Todas las normas proporcionan límites de detección suficientes para alcanzar los objetivos de la investigación de la calidad del suelo. No obstante, la normativa holandesa posibilita alcanzar niveles más adecuados en relación a los Valores Indicativos de Evaluación asignados a los diferentes compuestos químicos que se incluyen dentro de este parámetro global.

Adicionalmente a este hecho, y teniendo en cuenta que las diferencias de métodos no son significativas, se ha optado por dar preferencia a la norma NEN 5735 en tanto en cuanto ha sido específicamente desarrollada para la determinación del contenido de EOX en muestras de suelo.

Tabla 20. Principales características de los métodos y normas para la determinación de halogenuros orgánicos extraíbles

Normas	Extracción	Concentración	Cuantificación	Calidad
NEN 5735	30 g de muestra. Dos veces agitación 10 min. con 100 ml de éter de petróleo. Filtrar	Concentrar de 100 ml hasta 10 ml con Kuderna-Danish (70-75°C). Añadir 100 µl de C ₁₀ . Con- centrar de 10 ml has- ta 1 ml bajo corrien- te de nitrógeno	Inyectar 10-100 ml de muestra. Horno tubo de cuarzo a 900°C Atmósfera rica en oxígeno Detección: Culombimetría	Blanco: 30 g de are- na, 12 g de sulfato sódico y 2 g de talco. Precisión medir 10 ng Cl con una Desv. Est.< 10% Exactitud: medir dis. aldrin con una recu- peración > 90%
DIN 34 414 (S 17)	≈ 20 g de muestra Extraer con 75 ml de hexano Soxhlet 20 horas	Concentrar hasta 50ml en rotava-por	Quemar en llama de hidrógeno/oxígeno Recoger en matraz aforado de 50 ml de agua Detección: Cu- lombimetría Electrodo selectivo Espectrofotometría Cromatografía iónica	Blanco: Procesar 75ml de hexano. Va- lor < 90 mg Exacti- tud: dos veces el proc. combustión y detección con 10 ml dis. 10 mg Cl/l. Re- cuperación > 90% Añadir PCB 180 a la muestra y procesar. Calcular la recupera- ción

5.2.9.4. Metodología recomendada

Se recomienda, para la determinación del contenido de halogenuros orgánicos extraíbles (EOX) en muestras de suelo la utilización de la siguiente norma:

NEN 5735

Bodem. Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogenenverbindingen (Suelo. Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados no volátiles extraíbles en acetona y éter de petróleo)

5.2.10. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

5.2.10.1. Definición del parámetro

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son compuestos orgánicos formados por anillos de átomos de carbono condensados, con máximo número posible de dobles enlaces. Su estructura molecular está constituida por dos o más anillos pudiendo estar estos formados a su vez por cinco, seis, siete u ocho átomos de carbono, lo que les confiere entre otras características, un bajo índice de biodegradabilidad.

De acuerdo a esta definición se incluyen dentro de este grupo de compuestos químicos un número muy elevado de sustancias por lo que las normativas existentes optan por la determinación de un número limitado de compuestos elegidos en base a la frecuencia con la que se detectan en suelos contaminados y a su toxicidad.

De las normativas comparadas es la EPA 8100 la que cubre un mayor abanico de sustancias. En la Tabla 21 se comparan los ámbitos de aplicación de las normas que, como se mencionará más adelante, han sido comparadas.

5. Selección de la normativa de referencia

Tabla 21. Hidrocarburos aromáticos policíclicos individuales cuya determinación permiten las distintas normas comparadas

Analito	EPA 8100	NEN 5731	DIN 38407-8	DIN 38414-21	DIN 38407-18
Acenafteno					
Antraceno					
Benzo(a)pireno					
Benzo(ghi)perileno					
Criseno					
Fluoranteno					
Indeno(1,2,3-cd)pireno					
Fenanreno					
Acenaftileno					
Benzo(a)antraceno					
Benzo(b)fluoranteno					
Benzo(k)fluoranteno					
Dibenzo(ah)antraceno					
Fluoreno					
Naftaleno					
Pireno					

Ocho de los dieciséis hidrocarburos policíclicos listados en la norma EPA 8100 se encuentran de forma habitual en el carbón utilizado en la industria metalúrgica y seis de ellos se identifican en los residuos procedentes de la industria de fundición de aluminio.

5.2.10.2. Normativa comparada

Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos	
NEN 5731:	Bodem. Bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedrukvlieschromatografie (Suelo. Determinación de la concentración de diez hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante cromatografía líquida de alta presión)
ISO/CD 13877:	Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Verfahren. (Calidad del suelo - Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) - Cromatografía líquida de alta resolución)
DIN 38414-21:	German standard for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (Group S) - Part 21: Determination of 6 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detector (S 21) (Métodos estándar alemanes para la evaluación de agua, agua residual y fango. Fango y sedimentos (Grupo S) - Parte 21: Determinación de 6 hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección de fluorescencia (S 21))
EPA 8270:	Gas chromatography/Mass spectrometry for semivolatile organics: capillary column technique Cromatografía de gases/espectrometría de masas para la determinación de compuestos orgánicos semivolátiles: técnica de columna capilar
EPA 8310:	Polynuclear aromatic hydrocarbons Hidrocarburos aromáticos polinucleares
EPA 8100:	Polynuclear aromatic hydrocarbons Hidrocarburos aromáticos polinucleares

5.2.10.3. Discusión

Las normas disponibles para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentan diferencias tanto en el número de compuestos individuales cuya determinación permiten como en los métodos y disolventes de extracción propuestos y en las técnicas instrumentales de determinación.

En relación al primero de estos aspectos, el número de hidrocarburos aromáticos policíclicos individuales, el abanico va desde los seis compuestos que incluye la norma DIN 38414-21 pasando por los diez de la normativa holandesa hasta los 16 de la lista EPA. En cualquiera de los casos, todos los PAHs de cualquiera de las normas se incluyen dentro de este último listado.

La extracción de estos compuestos a partir de muestras de suelo presenta igualmente diferentes variantes. En general, existe una tendencia generalizada

hacia la extracción en caliente mediante la técnica de soxhlet a pesar de que también se permiten otro tipo de procedimientos como la extracción por agitación o por ultrasonidos. La normativa EPA 3010 hace referencia además a la extracción con fluidos supercríticos. La variabilidad es aún mayor en lo que se refiere al medio extractante, aunque últimamente se está extendiendo la utilización de tolueno.

Existe un mayor consenso acerca de la técnica instrumental a utilizar. Así, salvo la normativa EPA que propone la utilización de la cromatografía de gases bien con detector de espectrometría de masas bien con detector de ionización de llama, en el resto de las normas se ha optado por la cromatografía líquida de alta resolución con detectores de ultravioleta visible o de fluorescencia, presentándose estos como una alternativa el uno del otro.

De entre todas las normas comparadas únicamente tres, NEN 5731, ISO/CD 13877 y EPA 8270, incluyen la matriz suelo en su ámbito de aplicación, habiéndose desarrollado las dos primeras específicamente para la determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos en este medio. Estas dos normas coinciden además con la filosofía general por la que se ha optado para la elaboración de esta guía metodológica según la cual se preferirán normas que consideren la determinación integral de cada parámetro químico, es decir incluyendo todos los pasos desde la toma de la muestra para análisis hasta la cuantificación en detrimento de aquellas que como la EPA segregan el análisis en diferentes procedimientos en los que pueden confluir numerosos compuestos químicos de naturaleza diversa.

Tanto la norma NEN 5731 como la ISO/CD 13877 se encuentran, a la fecha de elaboración de esta guía metodológica en estado de borrador aunque el grado de desarrollo de la normativa holandesa es sensiblemente más avanzado. La norma NEN 5731 permite alcanzar límites de detección entre 0,01 mg/kg y 0,1 mg/kg dependiendo del hidrocarburo aromático policíclico del que se trate, con lo que se alcanzarían los objetivos de la investigación de la calidad del suelo, que fijan en 1 mg/kg el Valor Indicativo de Evaluación B y en 40 mg/kg el Valor Indicativo de Evaluación C para la concentración total de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Tabla 22. Principales características de los métodos y normas para la determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs)

Norma	Ámbito de aplicación	Método de extracción	Método de determinación
NEN 5731	Suelo Determinación de diez hidrocarburos policíclicos aromáticos	Agitación con éter de petróleo	Cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta visible o de fluorescencia
ISO/CD 13877	Suelo Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos	Extracción en frío con acetona Extracción soxhlet con tolueno	Cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta visible o de fluorescencia
DIN 38414-21	Fango y sedimentos Determinación de seis hidrocarburos policíclicos aromáticos	Secado criogénico Extracción soxhlet con ciclohexano o hexano	Cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia
EPA 8270	Residuos sólidos, suelos y agua subterránea Determinación de compuestos orgánicos semi-volátiles	Extracción según EPA 3540 (soxhlet) con acetona/hexano o tolueno/metanol o según EPA 3550 (ultrasonidos) con cloruro de metileno/acetona o según 3070 con líquidos supercríticos	Cromatografía de gases con detección de masas
EPA 8310	Residuos y agua subterránea Determinación de diecisés hidrocarburos policíclicos aromáticos	Extracción similar a EPA 8270	Cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta visible o de fluorescencia
EPA 8100	Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos	Extracción según 8270 (soxhlet con pentano/hexano o cloruro de metileno)	Cromatografía de gases con detector de ionización de llama

5.2.10.4. Normativa recomendada

Se recomienda para la cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de suelo la utilización de la siguiente normativa:

NEN 5731

Bodem. Bepaling van de gehalten aan tien polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van hogedruk-vloeistof-chromatografie (Suelo. Determinación de la concentración de diez hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante cromatografía líquida de alta presión)

En el momento que sea aprobada la norma ISO/CD 13877 ésta se convertirá en la normativa de referencia.

5.2.11. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE POLICLOROBIFENILOS Y PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

5.2.11.1. Definición de los parámetros

Policlorobifenilos y pesticidas organoclorados han sido incluidos dentro de un mismo apartado debido a que las similitudes que presentan desde el punto de vista químico se traducen en la utilización, en general, de un mismo procedimiento de análisis para ambos grupos de compuestos.

Pertenecen al grupo de los policlorobifenilos 209 compuestos químicos en los que uno o varios átomos de cloro han sustituido al hidrógeno en un núcleo bifenilo. El elevado número de sustancias que integran este grupo se asume como una dificultad añadida a su determinación analítica. La determinación de bifenilos policlorados se ha realizado habitualmente, bien por separación de los distintos cogéneres o conjuntamente como medida de aroclor. En general las normas americanas optan por la cuantificación de los policlorobifenilos como mezclas de tipo aroclor. Esta forma de realizar la cuantificación puede ser útil cuando se realiza en aceites de transformador o fluidos semejantes donde los PCBs permanecen estables y mantienen las proporciones entre ellos. Un caso muy diferente se presenta cuando se pretende evaluar la contaminación por PCBs en el suelo. En este medio, los PCBs sufren transformaciones que conducen a que las proporciones originales de PCBs presentes en aroclores y similares se modifiquen de forma importante debido a fenómenos tales como la fotodegradación, la degradación microbiana o la migración diferencial.

Por esta razón, otras normas han considerado la necesidad de cuantificar los PCBs individuales. Lo más correcto desde el punto de vista teórico sería la determinación de todos y cada uno de los cogéneres pero esta tarea se con-

vierte en imposible por lo laborioso y costoso del trabajo que implica. Por ello, las normas que han optado por esta segunda posibilidad, consideran el análisis de un número limitado de PCBs seleccionados de entre aquellos que con mayor probabilidad y en mayor concentración pueden encontrarse en el suelo. En la tabla 23 aparecen los PCBs cuya determinación proponen las diferentes normativas comparadas.

Tabla 23. Cogéneres cuya determinación se prescribe en diferentes normas y composición cualitativa del material de referencia CRM 365

Analito	EPA 8080	NEN 5734	DIN 38414-20	CRM 365 ¹²
PCB-8				
PCB-28				
PCB-20				
PCB-35				
PCB-52				
PCB-101				
PCB-118				
PCB-153				
PCB-138				
PCB-180				
Aroclor				

Por su parte, bajo la denominación genérica de pesticidas organoclorados se incluye también un número muy elevado de compuestos en el que además de los propios plaguicidas, se consideran algunos de los productos de degradación de estos. Al igual que ocurre con los policlorobifenilos, las diferentes normas son aplicables a un número limitado de plaguicidas a pesar de que, en general, no excluyen la posibilidad de cuantificar, a través de su aplicación, otros no mencionados explícitamente.

¹² Composición en cogéneres del material de referencia CRM 365 del Instituto de Materiales de Referencia y Medidas (IRMM).

5. Selección de la normativa de referencia

Tabla 24. Plaguicidas organoclorados cuya determinación se prescribe en diferentes normas

Analitos	NEN 5734	EPA 8080	EPA 600
Aldrín			
HCB			
a-HCH			
b-HCH			
d-HCH			
g-HCH (Lindane)			
Clordano (Técnico)			
4,4'-DDD			
4,4'-DDE			
4,4'-DDT			
o,p'-DDD			
o,p'-DDE			
o,p'-DDT			
Dieldrín			
Endosulfan I			
Endosulfan II			
Endosulfan sulfato			
Endrín			
Endrín aldehido			
Heptacloro			
Heptacloro epóxido			
Metoxicloro			
Toxafeno			
Telodrín			
Isodrín			

5.2.11.2. Normativa comparada

Determinación de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos	
NEN 5734:	Bodem. Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloor-bestrijdmiddelen (OCB's) en polychloorbifenylen (PCB's) in grond. (Suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos en suelo)
ISO/CD 10382:	Soil quality - Gaschromatographic determination of the content of polychlorinated biphenyls (PCB) and organochloro pesticides Calidad del suelo - Determinación por cromatografía de gases del contenido de bifenilos policlorados y pesticidas organoclorados
DIN 38414-20:	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (Group S) Part. 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) Métodos estándar alemanes para la evaluación de agua, agua residual y fango. Fango y sedimentos (Grupo S) Parte 20: Determinación de 6 bifenilos policlorados (PCB)
EPA 8080:	Organochlorine Pesticides and PCBs (Pesticidas organoclorados y PCBs)
EPA 8270:	Gaschromatographic/Mass spectrometrie for semivolatile organics Cromatografía de gases/espectrometría de masas para compuestos orgánicos semivolátiles

5.2.11.3. Discusión

Los policlorobifenilos y los pesticidas organoclorados son familias de sustancias con unas similitudes estructurales que han favorecido el desarrollo de métodos comunes para su determinación. En general, bifenilos policlorados y pesticidas organoclorados son extraídos de la muestra de suelo utilizando el disolvente adecuado tras lo cual se procede al clean-up del extracto y al fraccionamiento de los analitos objeto de interés en una primera fracción en la que se identifican PCBs y pesticidas organoclorados apolares y una segunda donde se concentran los pesticidas organoclorados más polares.

Como ya se ha mencionado anteriormente la primera diferencia entre las diferentes normas disponibles surge de la posibilidad de aplicación a diferentes compuestos individuales incluidos en estos grupos de compuestos. En lo que se refiere a PCB's, la norma EPA 8080 permite la cuantificación de estos como mezcla Aroclor (1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254 y 1260) dejando fuera de su ámbito la determinación de cogéneres individuales. Tanto la norma NEN 5734, como la ISO/CD 10382 y la DIN 38414-20 optan por la cuantificación de cogéneres individuales asumiendo el riesgo de infravalorar

5. Selección de la normativa de referencia

la concentración de policlorobifenilos. No obstante, un screening previo de la muestra permitiría identificar la existencia de picos con áreas significativas en relación al contenido total de PCBs en la muestra de compuestos no incluidos inicialmente en el análisis rutinario.

Tabla 25. Principales características de los métodos y normas para la determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos y bifenilos policlorados

Norma	Ámbito de aplicación	Método de extracción	Método de determinación
NEN 5734	Suelo. Determinación de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos	Agitación con éter de petróleo. Clean-up en columna de silicagel. Separación de pesticidas organoclorados y PCBs mediante clean-up con silicagel.	Cromatografía de gases con detector de captura de electrones
ISO/CD 10382	Suelo Determinación de policlorobifenilos y pesticidas organoclorados	Extracción en frío con éter de petróleo o éter de petróleo/acetona. Clean-up	Cromatografía de gases con detector de captura de electrones
DIN 38414-20	Fango y sedimentos Determinación de bifenilos policlorados	Extracción soxhlet con pentano o hexano. Clean-up en columna de AgNO ₃ /gel de sílice	Cromatografía de gases con detector de captura de electrones
EPA 8080	Aguas, suelo y residuos Determinación de pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados	Extracción según EPA 3540 (Soxhlet) con acetona/hexano o tolueno/metanol o EPA 3550 (ultrasonidos) con cloruro de metileno/acetona	Cromatografía de gases con detector de captura de electrones
EPA 8270	Aguas, suelo y residuos Compuestos orgánicos semivolátiles	Extracción según EPA 3540 (Soxhlet) con acetona/hexano o tolueno/metanol o EPA 3550 (ultrasonidos) con cloruro de metileno/acetona	Cromatografía de gases con detector de masas

Los pesticidas organoclorados y sus metabolitos constituyen un grupo de compuestos químicos muy numerosos por lo que se incluyen en el ámbito de aplicación de las distintas normas aquellos para los cuales la adecuabilidad de la metodología propuesta ha sido demostrada. No obstante se permite, en general, la utilización, siempre con precaución, de las normas a otras sustancias no especificadas de este grupo.

Existe una total unanimidad en la normativa acerca del método de cuantificación para pesticidas organoclorados y de bifenilos policlorados. La cromatografía de gases con detección de captura de electrones (GC/ECD) aparece como la técnica instrumental más adecuada para este tipo de análisis permitiendo alcanzar límites de detección al menos un orden de magnitud inferiores a los proporcionados por aplicación de cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS), técnica que recomienda la norma EPA 8270 para la cuantificación de compuestos orgánicos semivolátiles en general.

Una mayor variabilidad se presenta en lo que se refiere al método de extracción. No obstante se ha demostrado la viabilidad de utilizar tanto la extracción en frío por agitación o ultrasonidos como la extracción soxhlet con diferentes disolventes de, en general, poca polaridad. Tanto la norma NEN 5734 como la ISO/CD 10382, únicas entre las valoradas que han sido desarrolladas específicamente para el análisis de muestras de suelo, prescriben la extracción por agitación bien con éter de petróleo bien con una mezcla éter de petróleo/acetona. El clean-up en columna se convierte en un paso imprescindible de este procedimiento en cualquiera de las normas comparadas.

Tanto la norma NEN 5734 como la ISO/CD 10382 permiten alcanzar límites de detección, del orden de 0.01 mg/kg por cada compuesto cuantificado, acordes con los Valores Indicativos de Evaluación asignados a pesticidas organoclorados y policlorobifenilos. De entre estos valores el límite inferior está marcado por la concentración máxima permitida de PCBs (VIE-C) que corresponde con 1 mg/kg en peso seco.

5.2.11.4. Normativa recomendada

Se recomienda para la determinación de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos en muestras de suelo la utilización de la siguiente normativa:

NEN 5734

Bodem. Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloor-bestrijdmiddelen (OCB's) en polychloorbifenylen (PCB's) in grond. (Suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos en suelo)

En el momento que sea aprobada la norma ISO/CD 1038 ésta se convertirá en la normativa de referencia.

5.2.12. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACEITE MINERAL

5.2.12.1. Definición del parámetro

Bajo la denominación de aceite mineral se incluyen un grupo de sustancias con características físicas y químicas similares y que, en consecuencia, responden de una manera comparable a la aplicación de un procedimiento de cuantificación. Es por ello que, en lugar de desarrollar los protocolos en función de una definición estricta del compuesto/s objeto de la determinación, es el propio parámetro en sí el que se define en base a la metodología utilizada para el análisis.

En lo que se refiere a la cuantificación de aceite mineral en muestras de suelo y en otras matrices ambientales es, en general, la solubilidad en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano la que delimita la naturaleza de los compuestos incluidos dentro del concepto “aceite mineral”. Así, tanto la norma NEN 5733 como la ISO/TR 11046 restringen su ámbito de aplicación a aquellos compuestos que, siendo extraídos en 1,1,2-tricloro-1,1,2-trifluoroetano en las condiciones especificadas en la norma, cumplen con las siguientes condiciones:

- no se adsorben sobre florisol (NEN 5733), silicato de magnesio u óxido de aluminio (ISO/TR 11046);
- absorben radiación a longitudes de onda de 2.925 cm^{-1} y/o 2.958 cm^{-1} y/o 3.030 cm^{-1} ;
- se identifican como picos cromatográficos entre los tiempos de retención del n-decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) y n-tetracontano ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$).

Los compuestos químicos que responden a estas condiciones son mayoritariamente sustancias no polares con grupos C-H, bien aromáticos bien

alifáticos. Cuando se utiliza la cromatografía de gases como técnica de determinación, los compuestos cuantificados presentan puntos de ebullición en el intervalo entre 175°C y 525°C.

La norma EPA 9070 limita la definición a aquellos compuestos extraíbles en fluorocarbono 113 (1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano) entre los que se incluyen hidrocarburos relativamente poco polares, aceites vegetales, grasas animales, ceras, jabones, grasas y otras sustancias similares.

Es necesario mencionar que ninguna de estas normas es aplicable a la determinación de hidrocarburos volátiles ya que estos se pierden bien total bien parcialmente en la operación de eliminación del disolvente. En este grupo de compuestos se incluyen las fracciones ligeras del petróleo incluida la gasolina para cuya cuantificación será necesario recurrir a normativa específica para compuestos orgánicos volátiles.

5.2.12.2. Normativa comparada

Determinación de aceite mineral	
NEN 5733:	Bodem. Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infraroodspectrofotometrie en gaschromatografie (Suelo. Determinación del contenido de aceite mineral en suelo mediante espectrofotometría infrarroja y cromatografía de gases)
ISO/TR 11046:	Soil quality. Determination of mineral oil content-Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method (Calidad del suelo - Determinación del contenido de aceite mineral. Método de espectrometría de infrarrojos y cromatografía de gases)
EPA 9070:	Total recoverable oil and grease (gravimetric, separatory funnel extraction) Aceite y grasa total recuperable (gravimetría, extracción en embudo de decantación)
EPA 9071:	Oil and grease extraction methods for sludge samples (Método de extracción de aceite y grasa para muestras de fango)
DIN 38409-18:	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: general measures of effects and substances (group H); determination of hydrocarbons (H18) M étodos estándar alemanes para la evaluación de agua, agua residual y fango: medidas generales de efectos y sustancias (grupo H); determinación de hidrocarburos (H18)

5.2.12.3. Discusión

La búsqueda de normativa para la cuantificación de aceite mineral en muestras de suelo sólo ha permitido identificar dos normas específicamente diseñadas para el análisis de este medio, NEN 5733 e ISO/TR 1046 basadas ambas en los mismos principios y con desarrollos similares.

5. Selección de la normativa de referencia

Tabla 26. Principales características de los métodos y normas para la determinación de aceite mineral

Norma	Ámbito de aplicación	Método de extracción	Método de determinación
NEN 5733	Suelo Determinación de aceite mineral	Extracción por agitación con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano Clean-up con florisol	A. Espectrometría infrarroja a 2958 cm ⁻¹ , 2925 cm ⁻¹ y 3030 cm ⁻¹ B. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama para concentraciones superiores a 1000 mg/kg
ISO/TR 11046	Suelo Determinación de aceite mineral	Extracción por agitación o soxhlet con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano o acetona/heptano 50:50. Clean-up con silicato de magnesio u óxido de aluminio	A. Espectrometría infrarroja a 2958 cm ⁻¹ , 2925 cm ⁻¹ y 3030 cm ⁻¹ B. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama
EPA 9070	Aguas superficiales, y residuos industriales, urbanos y acuosos Determinación de aceites y grasas	Extracción por agitación con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	Gravimetría
EPA 9071	Fangos Determinación de aceites y grasas	Extracción soxhlet con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	Gravimetría
DIN 38409-18	Agua Determinación de hidrocarburos	Extracción por agitación con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano o tetracloruro de carbono. Cromatografía en columna con óxido de aluminio	Especroscopía de infrarrojos

Al igual que el resto de las metodologías comparadas, la extracción del aceite mineral, y de lo que las normas americanas denominan aceites y grasas, se lleva a cabo bien por agitación bien por soxhlet con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Este ha sido el disolvente tradicionalmente utilizado para la extracción de este tipo de compuestos. No obstante, en los últimos tiempos se está valorando la posibilidad de su sustitución ya que, debido a su naturaleza de freón y a las restricciones que se están imponiendo a la producción y utilización de estos compuestos causantes en parte de la destrucción de la capa de ozono, puede llegar a ser difícil su adquisición comercial.

Todas las normas cuyo objeto de cuantificación son los hidrocarburos o el aceite mineral incluyen un procedimiento de clean up con florisol, silicato de magnesio u óxido de aluminio dirigido a la eliminación de compuestos polares capaces de interferir la cuantificación especialmente si ésta se realiza por espectrometría de infrarrojos. Sin embargo, tanto la norma EPA 9070 como la EPA 9071 permiten la determinación de un parámetro de espectro más amplio que lo que se conoce como aceite mineral.

Las diferencias entre las normas NEN 5733 e ISO/TR son mínimas. De hecho la primera de ellas puede considerarse incluida dentro de la segunda ya que ésta última incluye además de todo el contenido de la anterior, algunas posibilidades adicionales que proporcionan flexibilidad a la norma. Así, por ejemplo, permite la utilización del soxhlet como técnica de extracción así como el clean-up con silicato de magnesio u óxido de aluminio. En lo que a la cuantificación propiamente dicha se refiere, ambas normas proporcionan dos métodos alternativos: espectrometría infrarroja y cromatografía de gases con detector de ionización de llama. Si bien la norma ISO/TR 11046 no impone condiciones al empleo de una u otra técnica instrumental, la norma NEN 5733 recomienda la utilización de la segunda de ellas para aquellos casos en que la concentración en la muestra de suelo supera los 1000 mg/kg de suelo en peso seco.

Tanto la determinación por espectrometría de infrarrojos (límite de detección aproximado, 20 mg/kg) como la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (límite de detección aproximado, 100 mg/kg) permiten alcanzar con creces los Valores Indicativos de Evaluación para aceite mineral (VIE-B=1000 mg/kg).

5.2.12.4. Metodología recomendada

Se recomienda para la cuantificación de aceite mineral en muestras de suelo la utilización de la siguiente normativa:

NEN 5733	Bodem. Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infraroodspectrofotometrie en gaschromatografie (Suelo. Determinación del contenido de aceite mineral en suelo mediante espectrofotometría infrarroja y cromatografía de gases)
-----------------	---

En el momento que sea aprobada la norma ISO/TR 11046 ésta se convertirá en la norma de referencia.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und umweltfragen. 1991. *altlasten-Leitfader für die Behandlung von altablagerungen und kontaminiesten Standorten in Bayern.*
- Bundesanstalt für Materialforschung und- prüfung. 1997. *Anforderungen an Untersuchungsmethoden zur Erkundung und Bewertung Kontaminations-verdächtiger/Kontaminiert Flachen und Standorte auf Bundesliegenschaften.*
- DECHEMA. 1992. *Laboratory methods for the evaluation of biological soil clean-up processes.*
- Dominik, P. y Paetz, A. 1994. *Methodenhandbuch Bodenschutz I.* Normenausschub Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.v.
- Freistaat Sachsen. Staatsministerium für Umwelt und Geologie. 1995. *Altlastenerkundung mit biologischen Methoden.*
- Freistaat Sachsen. Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung. 1995. *Empfehlung zur Handhabung von Prüf- und Maßnahmenwerten für die Gefährdungsabschätzung von altlasten in Sachsen.*
- IHOBE, S.A 1994. Calidad del suelo. Valores Indicativos de Evaluación.
- IHOBE, S.A. 1994. Guía metodológica de análisis de riesgos.
- IHOBE, S.A. 1994. Guía metodológica de análisis químico.
- IHOBE, S.A. 1994. Guía metodológica de estudio histórico y diseño de muestra.
- IHOBE, S.A. 1994. Guía metodológica de toma de muestras.
- Kurz, R. 1996. *Laboranalytik bei Altlasten-Stoffsammlung.* Hessische Landes anstalt für Umwelt.
- Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. 1992. *Parameter und Analysenverfahren bei Abfall- und Altlastenuntersuchungen.*
- Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen. 1992. *Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in NRW.*

- Ministerium für Umwelt und Verkehr. 1996. *Bodenschutz in Baden-Württemberg*.
- Nordal, O., Andersen, S., Weholt, O. y Huse, A. 1995. *Management for contaminated land. Preliminary guidelines for executive procedures*. SFT.
- Nottingham Trent University. 1994. *Sampling strategies for contaminated land*. CLR Report Nº 4.
- Ontario Ministry of the Environment and Energy. 1994. *Guidance on sampling and analytical methods for site Clean-ups in Ontario*.
- Saarland. Ministerium für Umwelt, Energie und Verkehr. 1992. *Altablagerungen/Altstandorte. Standarduntersuchungsprogramm Wasser/Boden/Luft des Landesamtes für Umweltschutz*.
- Scottish Enterprise. 1994. *How to approach contaminated land. A framework for the assessment of contaminated land and selection of remedial options*.
- Viereck, L., Ewers, U. y Fliegner, M. 1993. *Erarbeitung und Zusammenstellung von Hinweisen zur Entnahme und Untersuchung von Bodenproben*. Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten.

ANEXO I:

Normativa para el análisis de muestras de suelo

I. METALES PESADOS

DIN V 19730	Calidad del suelo. Extracción con nitrato amónico para la determinación de elementos traza móviles en suelos minerales.
EPA 3050	Digestión ácida de sedimentos, fangos y suelos.
EPA 6010	Espectroscopía de emisión atómica. Plasma acoplado inductivamente.
EPA 7000	Métodos de absorción atómica.
EPA 7061 ¹³	Arsénico (AA, generador de hidruros).
EPA 7060	Arsénico (AA, técnica de horno).
EPA 7030	Cadmio (AA, técnica de horno).
EPA 7130	Cadmio (AA, aspiración directa).
EPA 7200	Cobalto (AA, aspiración directa).
EPA 7201	Cobalto (AA, técnica de horno).
EPA 7210	Cobre (AA, aspiración directa).
EPA 7190	Cromo (AA, aspiración directa).
EPA 7191	Cromo (AA, técnica de horno).
EPA 7195	Cromo hexavalente (coprecipitación).
EPA 7196	Cromo hexavalente (colorimetría).
EPA 7197	Cromo hexavalente (quelación, extracción).
EPA 7198	Cromo hexavalente (polarografía diferencial de pulsos).
EPA 7471	Mercurio en residuos sólidos o semisólidos (Técnica manual de vapor frío).
EPA 7520	Níquel (AA, aspiración directa).
EPA 7420	Plomo (AA, aspiración directa).
EPA 7421	Plomo (AA, técnica de horno).
EPA 7950	Zinc (AA, aspiración directa).
EPA 7951	Zinc (AA, técnica de horno).

¹³ Todos los métodos EPA que se indican están incluidos en «Test Methods for Evaluating Solid Waste» (SW-846)

ISO 11466	Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia.
ISO/CD 11047-1	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 1: Determinación de cadmio.
ISO/CD 11047-2	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 2: Determinación de cobalto.
ISO/CD 11047-3	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 3: Determinación de cromo.
ISO/CD 11047-4	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 4: Determinación de cobre.
ISO/CD 11047-5	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 5: Determinación de manganeso.
ISO/CD 11047-6	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 6: Determinación de níquel.
ISO/CD 11047-7	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 7: Determinación de plomo.
ISO/CD 11047-8	Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 8: Determinación de zinc.
NEN 5768	Suelo: Preparación de muestras de suelo para la determinación de elementos por espectrometría atómica. Digestión con ácido nítrico y ácido sulfúrico.
NVN 5770	Suelo y fango: Preparación de muestras de suelo y fango para la determinación de elementos por espectrometría atómica. Digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico en horno microondas.
NEN 6465	Agua, aire y suelo: Preparación de muestras de lodo, lodos con contenido de agua, polvo atmosférico y suelo para la determinación de elementos por espectrometría de absorción atómica. Digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.

NEN 5760	Suelo: Determinación de la concentración de arsénico por espectrometría de absorción atómica (técnica de generación de hidruros) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5762	Suelo: Determinación de la concentración de cadmio por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5758	Suelo: Determinación de la concentración de cobre por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5763	Suelo: Determinación de la concentración de cromo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido sulfúrico.
NEN 5767	Suelo: Determinación de la concentración de cromo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5739	Suelo: Determinación del contenido en hierro libre.
NEN 5764	Suelo: Determinación de la concentración total de mercurio por espectrometría de absorción atómica tras digestión con ácido nítrico en un vaso de digestión de PTFE a 140°C y a presión.
NEN 5765	Suelo: Determinación de la concentración de níquel por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5761	Suelo: Determinación de la concentración de plomo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NEN 5759	Suelo: Determinación de la concentración de zinc por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
NF X31-120	Calidad de los suelos. Determinación de cobre, manganeso y zinc. Extracción con acetato de amonio en presencia de EDTA.
NF X31-121	Calidad de los suelos. Métodos químicos. Determinación de cobre, manganeso, zinc y hierro. Extracción en presencia de DTPA.

II. COMPUESTOS INORGÁNICOS

EPA 9010	Cianuro total y complejado (colorimetría, manual).
EPA 9012	Cianuro total y complejado (colorimetría, automático 4V).
EPA 9030	Sulfuros.
EPA 9035	Sulfato (colorimetría, automático, cloranilato).
EPA 9036	Sulfato (colorimetría, azul de metiltimol, AA II).
ISO 11048	Calidad del suelo. Determinación de azufre y compuestos azufrados. Determinación del sulfato soluble en agua y ácido.
ISO 11261	Calidad del suelo. Determinación del nitrógeno total Kjeldahl. Método de dióxido de titanio como catalizador.
ISO/CD 11262	Calidad del suelo. Determinación de cianuro.
ISO 11263	Calidad del suelo. Determinación de fósforo. Determinación espectrofotométrica del fósforo soluble en disolución de bicarbonato sódico.
NEN 5769	Suelo: Determinación de la concentración de nitrato y amonio en suelos tras extracción con una disolución de cloruro cálcico (0,01 mol/l).
NEN 6655	Agua y Suelo. Determinación fotométrica del contenido en cianuro libre y cianuro total por análisis de flujo continuo.
NF X31-III	Calidad del suelo. Determinación de nitrógeno total (Kjeldahl).

III. COMPUESTOS AROMÁTICOS

EPA 5030	Purga y trampa
EPA 8015	Compuestos orgánicos volátiles no halogenados.
EPA 8020	Compuestos orgánicos aromáticos volátiles.
EPA 8021A	Compuestos halogenados volátiles por cromatografía de gases utilizando detector de fotoionización y conductividad electrolítica en serie: técnica de columna capilar.
EPA 8040	Fenoles por cromatografía de gases.

EPA 8260A	Compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS): técnica de columna capilar.
EPA 9065	Fenoles (espectrofotometría, manual, 4-AAP con destilación).
EPA 9066	Fenoles (colorimetría, automático 4-AAP con destilación).
EPA 9067	Fenoles (espectrofotometría, MBTH con destilación).
NEN 5732	Suelo: Determinación por cromatografía de gases de la concentración de hidrocarburos aromáticos volátiles y naftaleno e hidrocarburos halogenados volátiles por el método de «purge & trap» y desorción térmica.
NEN 5736	Suelo. Determinación cromatográfica del contenido de clorofenoles en suelo.
ISO/CD 15009	Calidad del suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de hidrocarburos aromáticos volátiles, naftaleno e hidrocarburos halogenados: método de purga y trampa con desorción térmica.

IV. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

EPA 8100	Hidrocarburos policíclicos aromáticos.
EPA 8310	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPLC).
NEN 5731	Suelo: Determinación de la concentración de diez hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía líquida de alta presión.
ISO/CD 15009	Calidad del suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de hidrocarburos aromáticos volátiles, naftaleno e hidrocarburos halogenados: método de purga y trampa con desorción térmica.
DIN 38414-21	Fango y sedimentos (Grupo S) - Parte 21: Determinación de 6 hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección de fluorescencia (S 21).
ISO/CD 13877	Calidad del suelo. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Cromatografía líquida de alta resolución.

V. HIDROCARBUROS CLORADOS

EPA 5030	Purga y trampa
EPA 8010	Compuestos orgánicos clorados halogenados volátiles
EPA 8021A	Compuestos halogenados volátiles por cromatografía de gases utilizando detector de fotoionización y conductividad electrolítica en serie: técnica de columna capilar.
EPA 8120	Hidrocarburos clorados.
EPA 8260A	Compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS): técnica de columna capilar.
EPA 9020	Compuestos organohalogenados totales (TOX).
EPA 9022	Compuestos organohalogenados totales (TOX) por análisis de activación neutrónica.
NVN 5732	Suelo: Determinación por cromatografía de gases de la concentración de hidrocarburos aromáticos volátiles y naftaleno e hidrocarburos halogenados volátiles por el método de «purge & trap» y desorción térmica.
NEN 5735	Suelo: Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados no volátiles extraíbles con éter de petróleo.
NEN 5736	Determinación por cromatografía de gases de la concentración de clorofenooles en suelo.
NEN 5777	Suelo. Determinación del contenido de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados (EOX) no volátiles extraíbles con éter de petróleo y acetona por culombimetría.
ISO/CD 15009	Calidad del suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de hidrocarburos aromáticos volátiles, naftaleno e hidrocarburos halogenados: método de purga y trampa con desorción térmica.
DIN 38409-14	Índices globales de efectos y compuestos (Grupo H). Determinación de compuestos organohalogenados.
DIN 38414-17	Fango y sedimentos (Grupo S). Determinación de organohalogenados lixiviados y extraíbles.

VI. PESTICIDAS Y POLICLOROBIFENILOS

EPA 8080	Plaguicidas organoclorados y PCBs.
EPA 8081	Plaguicidas organoclorados y PCBs.
EPA 8140	Plaguicidas organofosforados.
NEN 5734	Suelo: Determinación por cromatografía de gases de la concentración de plaguicidasorganodorados (OCBs) y policlorobifenilos (PCBs) en suelo.
DIN 38414-20	Fango y sedimentos (Grupo S) - Parte 20: Determinación de 6 bifenilos policlorados (PCB).
ISO/CD 10382	Calidad del suelo. Determinación por cromatografía de gases del contenido de bifenilos policlorados (PCBs) y pesticidas organoclorados.

VII. OTROS CONTAMINANTES

ASTM D5143	Ensayo estándar para la determinación de explosivos nitroaromáticos y derivados de nitroaminas en suelos por cromatografía líquida de alta resolución.
EPA 8030	Acroleina, acrilonitrilo, acetonitrilo.
EPA 8060	Esteres de ftalato.
EPA 8090	Compuestos nitroaromáticos y cetonas cíclicas.
EPA 9070	Aceites y grasas totales (gravimetría, extracción en embudo de decantación).
EPA 9071	Extracción de aceite y grasa para muestras de fango.
NEN 5733	Suelo: Determinación del contenido en aceite mineral en el suelo por espectrofotometría infrarroja y cromatografía de gases.
DIN 38409-18	Índices generales de efectos y compuestos (Grupo H). Determinación de hidrocarburos.
ISO 11046	Calidad del suelo. Determinación del contenido de aceite mineral. Método de screening por infrarrojos y cromatografía de gases.

VIII. OTROS COMPUESTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL SUELO

ASTM D421	Código práctico para la preparación seca de muestras de suelo para el análisis de la distribución granulométrica y determinación de las constantes del suelo.
ASTM D422-83	Método estándar para el análisis granulométrico del suelo.
ASTM D2217	Código práctico para la preparación húmeda de muestras de suelo para el análisis de la distribución granulométrica y determinación de las constantes del suelo.
ASTM D422-83	Método estándar para la determinación del contenido de agua (humedad) en suelos mediante el método de microondas.
ASTM D4944	Método de ensayo para la determinación en campo del contenido de agua (humedad) en suelos mediante el método del «Calcium carbide Gas Pressure Tester».
ASTM D4959	Método de ensayo para la determinación del contenido de agua (humedad) mediante el método de calentamiento directo.
ASTM D4972	Método estándar para la determinación del pH en suelos.
EPA 9045	pH del suelo.
EPA 9060	Carbono orgánico total.
EPA 9080	Capacidad de intercambio catiónico del suelo (acetato amónico).
EPA 9081	Capacidad de intercambio catiónico del suelo (acetato sódico).
ISO 10390	Calidad del suelo. Determinación del pH.
ISO 10573	Calidad del suelo. Determinación del contenido en agua en zonas insaturadas. "Neutron Depth Probe Method".
ISO 11260	Calidad del suelo. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico y saturación básica. Método de la disolución de cloruro de bario.
ISO 11265	Calidad del suelo. Determinación de la conductividad eléctrica específica.
ISO/DIS 11274	Calidad del suelo. Determinación de las características de retención de agua.
ISO 11276	Calidad del suelo. Determinación del potencial de presión. Método del tensímetro.

ISO/DIS 11277	Calidad del suelo. Determinación de la distribución del tamaño de partícula en suelos minerales. Método de tamizado y sedimentación.
ISO/DIS 11461	Calidad del suelo. Determinación del contenido de agua en suelo en base volumétrica. Método gravimétrico.
ISO 13536	Calidad del suelo. Determinación de la capacidad potencial de intercambio catiónico y de cationes intercambiables utilizando solución de cloruro de bario.
ISO 11465	Calidad del suelo. Determinación del peso seco y del contenido de agua en base a la masa. Método gravimétrico.
NEN 5747	Suelo: Determinación del contenido de humedad y del peso seco de suelo no preparado.
NEN 5748	Suelo: Determinación del contenido de humedad y del peso seco del suelo secado al aire.
NEN 5749	Suelo: Determinación de la conductividad eléctrica específica.
NEN 5750	Suelo: Determinación del pH en muestras de suelo.
NEN 5753	Suelo: Determinación de la distribución del tamaño de partícula con tamiz y pipeta.
NEN 5754	Suelo: Determinación de la materia orgánica como perdida por ignición.
NVN 5756	Determinación de carbono orgánico y total en suelo (en preparación).
NEN 5757	Suelo: Determinación de la concentración de carbonatos en suelo. Método volumétrico.
NF X31-102	Calidad del suelo. Determinación de la humedad residual en muestras de suelo para ensayos analíticos.
NF X31-109	Calidad del suelo. Métodos químicos. Determinación del carbono orgánico por oxidación sulfocrómica.
PR X31-553	Calidad del suelo. Determinación del contenido de agua en el suelo. Método gravimétrico.
NF P94-050	Suelo: Investigación y ensayos. Determinación del contenido de humedad.
NF P94-054	Suelo: Investigación y ensayos. Determinación de la densidad de partícula. Método del picnómetro.
NF P94-055	Suelo: Investigación y ensayos. Determinación del contenido de materia orgánica.

PR P94-055	Suelo: Investigación y ensayos. Determinación del contenido en peso de materia orgánica en el suelo. Método químico.
------------	--

IX. OTRAS NORMAS DE INTERÉS

ASTM D4220	Prácticas estándar para la preservación y transporte de muestras de suelo.
ASTM D4547	Prácticas estándar para la toma de muestras de residuos y sólidos para la determinación de compuestos orgánicos volátiles.
ASTM D4700	Guía estándar para la toma de muestras de suelo de la zona vadosa.
ISO/DIS 10381	Calidad del suelo. Muestreo.
ISO 10693	Calidad del suelo. Determinación del contenido de carbonatos. Método volumétrico.
ISO 10694	Calidad del suelo. Determinación de carbono orgánico y carbono total tras combustión en seco (análisis elemental).
ISO 11074	Calidad del suelo. Términos y definiciones en relación a la protección y contaminación del suelo.
ISO 11266	Calidad del suelo. Guía de ensayo de laboratorio para biodegradación de compuestos orgánicos en suelo bajo condiciones aeróbicas.
ISO/DIS 11268/1	Calidad del suelo. Efecto de los contaminantes sobre lombrices de tierra (<i>Eisenia fetida</i>) - Parte 1: Método para la determinación de toxicidad aguda utilizando un substrato de suelo artificial.
ISO/DIS 11268/2	Calidad del suelo. Efecto de los contaminantes sobre lombrices de tierra (<i>Eisenia fetida</i>) - Parte 2: Método para la determinación de inhibidores de la reproducción.
ISO 11269-2	Calidad del suelo. Determinación del efecto de los contaminantes en la flora del suelo. Parte 2: Efecto de los compuestos químicos sobre la germinación y el crecimiento de plantas superiores.
ISO 11464	Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras para el análisis fisicoquímico.

NEN 5730	Suelo: Pretratamiento de las muestras para la determinación de parámetros orgánicos en suelo.
NVN 5740	Estrategia de investigación de suelo para la investigación de exploración.
NPR 5741	Suelo: Métodos de perforación y aparatos de toma de muestras de suelo, de sedimentos y de agua subterránea.
NEN 5742	Suelo: Toma de muestras de suelo y sedimentos para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y de las propiedades fisico-químicas.
NEN 5743	Suelo: Toma de muestras de suelo y sedimentos para la determinación de compuestos volátiles.
NEN 5744	Suelo: Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades fisico-químicas.
NEN 5745	Suelo: Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de compuestos volátiles.
NPR 5746	Líneas directrices para la conservación y el tratamiento de muestras de agua subterránea.
NEN 5751	Suelo: Pretratamiento de muestras para el análisis fisico-químico.
NEN 5766	Suelo: Instalación de pozos de observación y determinación de la altura piezométrica de agua subterránea en la zona saturada.
NPR 5775	Suelo: Líneas directrices para la ejecución de tests de bombeo.
NEN 6600	Agua residual, agua superficial y lodo: Toma de muestras.
NEN 6601	Agua: Conservación de las muestras.
NF X31-101	Calidad del suelo. Preparación de muestras de suelo para el análisis fisico-químico. Secado, molido y tamizado a 2 mm.
NF X31-103	Calidad del suelo. Medida del pH (H_2O). Método electrométrico.
NF X31-104	Calidad del suelo. Medida del pH (KCl). Método electrométrico.

ANEXO II:

**Relación entre las actividades industriales y los
contaminantes potenciales del suelo**

TABLA A-3

TABLA A-3

ANEXO III:
Procedimientos para el análisis de muestras de suelo

ÍNDICE

TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE SUELO PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, COMPUESTOS INORGÁNICOS, METALES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS SEMIVOLÁTILES.....	165
TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE SUELO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES.....	171
ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO PARA EL ANÁLISIS FISICO-QUÍMICO	177
TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA.....	181
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y DEL PESO SECO EN MUESTRAS DE SUELO	193
DETERMINACIÓN DEL pH EN MUESTRAS DE SUELO	197
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN MUESTRAS DE SUELO	201
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARCILLA EN MUESTRAS DE SUELO	205
EXTRACCIÓN DE METALES TRAZA SOLUBLES EN AGUA REGIA EN MUESTRAS DE SUELO	211
DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	215
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE SUELO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (TÉCNICA DE GENERADOR DE HIDRUROS) TRAS DIGESTIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO	227
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MERCURIO EN MUESTRAS DE SUELO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (TECNICA DE VAPOR FRÍO).....	233
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CIANUROS EN MUESTRAS DE SUELO	237
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN MUESTRAS DE SUELO.....	249
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN MUESTRAS DE SUELO	253
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FENOLES EN MUESTRAS DE SUELO	259
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE POLICLOROBIFENILOS Y PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN MUESTRAS DE SUELO.....	273
DETERMINACIÓN DE HALOGENUROS ORGÁNICOS EXTRAÍBLES (EOX) EN MUESTRAS DE SUELO.....	279
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACEITE MINERAL EN MUESTRAS DE SUELO.....	289

NOTA PREVIA

Este anexo recoge los procedimientos normalizados para la determinación de los parámetros contemplados en esta guía dividiéndolos en dos bloques:

- **Aspectos previos:** grupo de procedimientos en el que se desarrollan aquellos aspectos relacionados con la toma, conservación, acondicionamiento y transporte de muestras de suelo, para la determinación de propiedades físico-químicas, compuestos inorgánicos, metales, compuestos orgánicos semivolátiles y volátiles. También se desarrolla, por su relación directa en cualquier investigación de la contaminación del suelo, aspectos relacionados con la toma, conservación y transporte de muestras de agua subterránea.
- **Procedimientos normalizados por parámetros:** en este capítulo se detallan aquellas indicaciones necesarias (reactivos, aparatos, recomendaciones, “clean up”, cuantificaciones, etc.) para que la determinación analítica de cada uno de los parámetros contemplados en el ámbito de aplicación de esta guía sea realizado de una manera estandarizada.

Para cada parámetro se ha desarrollado un procedimiento que cumple con uno de los dos siguientes esquemas:

- **Procedimiento convencional:** donde de una manera sencilla y convencional, analíticamente hablando, se detallan los pasos para realizar cada una de las determinaciones. En este tipo de procedimientos se detallan esquemáticamente, todos aquellos aspectos necesarios para llegar correctamente a resultados fiables, reproducibles y comparables. Los parámetros así definidos son los siguientes: humedad y peso seco, pH, materia orgánica, arcilla, metales pesados, cianuros, aceite mineral e índice de fenoles.
- **Procedimiento esquemático:** se ha desarrollado un procedimiento de este tipo en aquellos casos en los cuales la complejidad de las normativas a recomendar y por consiguiente del procedimiento (existencia de varias normas similares, cada una de ellas implicando a varias normas previas o a varios procedimientos de extracción, análisis, etc) dificultan la redacción de un procedimiento convencional, debido al número de posibilidades y al grado de indefiniciones también. La elaboración del procedimiento se ha realizado en este caso a modo de un esquema que recoge todas las posibilidades existentes, indicando en cada una de ellas la normativa recomendada. Los parámetros así definidos son: compuestos orgánicos volátiles, pesticidas organoclorados, policlorobifenilos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, compuestos fenólicos individuales y halogenuros orgánicos extraíbles (EOX).

Calidad del suelo

TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE SUELO PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, COMPUESTOS INORGÁNICOS, METALES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS SEMIVOLÁTILES

Julio, 1.998

1. INTRODUCCIÓN

Este procedimiento describe la toma de muestras para la posterior determinación de propiedades físico-químicas, compuestos inorgánicos, metales y compuestos orgánicos semivolátiles. Se incluyen dentro de la toma de muestra procesos de muestreo, envasado y conservación de las muestras en campo.

El objetivo de esta guía consiste en preservar la integridad química de la muestra de suelo desde el momento que es extraída hasta que es sometida al protocolo de preparación para su análisis en el laboratorio.

Para obtener información sobre la estrategia de muestreo se recomienda consultar la *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo* y para conseguir detalles sobre los sistemas de perforación y los aparatos de muestreo, consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de muestras de suelos, tanto contaminados como naturales, en las que vayan a ser determinadas sus propiedades físico-químicas y/o el contenido de compuestos inorgánicos, metales, compuestos orgánicos semivolátiles.

Se consideran compuestos orgánicos semivolátiles a todos aquellos compuestos con un punto de ebullición superior a 300°C (a una presión de 101 KPa) y entre los que se pueden incluir como grupo:

- aceite mineral;
- hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs);
- policlorobifenilos (PCBs);
- plaguicidas organoclorados;
- plaguicidas organonitrogenados y organofosforados;
- compuestos organohalogenados extraíbles (EOX);
- fenoles sustituidos (clorofenoles, cresoles).

Notas

1. Cuando se vaya a analizar aceite mineral o compuestos organohalogenados extraíbles es necesario ser especialmente cuidadoso ya que pueden contener una fracción relativamente volátil.
2. El mercurio y algunos compuestos orgánicos de mercurio y arsénico son relativamente volátiles, por lo que para la determinación de estos compuestos deberá consultarse el protocolo «*Calidad del suelo. Toma, conservación y transporte de muestras de suelo para la determinación de compuestos volátiles*»
3. Para el muestreo de suelos en los que se vayan a determinar compuestos volátiles consultar el protocolo «*Calidad del suelo. Toma, conservación y transporte de muestras de suelo para la determinación de compuestos volátiles*»

Cuando se sospeche la presencia en el suelo de una mezcla de contaminantes con diferentes volatilidades (por ejemplo, contaminación por gasolina, por aceite o por mezclas complejas de compuestos) la toma de muestras deberá llevarse a cabo según el procedimiento descrito en el protocolo «*Calidad del suelo. Toma, conservación y transporte de muestras de suelo para la determinación de compuestos volátiles*»

3. PRINCIPIO

Las perforaciones junto con la posterior toma de muestras, el envasado y la eventual conservación de las muestras debe realizarse de tal manera que éstas lleguen al laboratorio en las condiciones óptimas para la determinación de los parámetros que haya establecido el programa de análisis químico en función del objetivo final de la investigación.

4. INSTRUMENTAL

Es necesario revisar todos aquellos materiales que vayan a entrar en contacto directo con la muestra con el fin de evitar la liberación, adsorción o absorción de sustancias que puedan tener alguna influencia sobre las características de las muestras que van a ser determinadas. Habrá que prestar especial atención al material que se menciona a continuación.

- 4.1** Instrumental de perforación y de toma de muestras (seleccionado de acuerdo a los criterios establecidos en la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*).
- 4.2** Lámina plástica sobre la que se extienden las muestras después de ser extraídas.
- 4.3** Material de envasado de las muestras.
- 4.4** Aparato para refrigerar a 4°C las muestras, en el campo y durante el transporte. Pueden utilizarse tanto cajas refrigeradoras como neveras.

5. MÉTODO DE TRABAJO

5.1 La realización de la perforación

Las perforaciones deberán realizarse siguiendo los procedimientos que se detallan en la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.

La limpieza de los sistemas de perforación y del instrumental de toma de muestras se llevará a cabo con agua corriente después de cada perforación.

Nota: En el caso de que el instrumental de muestreo atravesie estratos de residuo puro o capas de suelo muy contaminadas habrá que prestar una especial atención a la limpieza. Si se sospechara o se demostrara, a través de la utilización de blancos de campo, que el agua corriente no es suficiente para evitar la contaminación de la muestra a través del equipo, deberán utilizarse métodos más enérgicos de limpieza (por ejemplo, acetona para algunos compuestos orgánicos). En casos extremos puede ser necesario la utilización del material una sola vez. Para su reutilización puede ser necesario someter el equipo a un procedimiento de limpieza más concienzudo en las instalaciones de almacenamiento del instrumental.

Siempre que sea posible, las perforaciones deben realizarse en la dirección de contaminación creciente (de «limpio» a «sucio») para evitar el riesgo de contaminación cruzada de las muestras.

Para prevenir la contaminación de las muestras a través del instrumental de perforación y toma de muestras, hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

- a. los instrumentos que se empleen para la toma de muestras en la que se vayan a determinar metales pesados, no deben presentar restos de óxido y los eventuales recubrimientos plásticos deben ser resistentes a posibles ataques;
- b. no deben utilizarse materiales galvanizados o tratados con pintura;
- c. si es necesaria la lubricación del aparato de muestreo, debe utilizarse aceite o grasa de silicona. Se evitará el engrase en la medida de lo posible, en especial cuando se tomen muestras para la determinación de compuestos orgánicos.

5.2 Toma de muestras de suelo

La forma en que se tomen las muestras de suelo determina en parte la fiabilidad de los resultados analíticos que van a ser utilizados para caracterizar un emplazamiento contaminado. Para garantizar la integridad química de las muestras habrá que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- a. consultar al laboratorio encargado de los análisis sobre el tamaño de las muestras de suelo. No se recomienda tomar muestras con volúmenes inferiores a 200 ml.
- b. muestrear aparte los diferentes tipos de suelo (arcilla, limo, turba y arena);
- c. también es preferible muestrear aparte cada uno de los horizontes;
- d. muestrear aparte aquellos estratos en los que existan indicios de contaminación (olor o color sospechosos, zonas removidas, etc);
- e. procurar que el tiempo de contacto entre el suelo y el instrumental metálico de muestreo sea lo más breve posible cuando se tomen muestras para la determinación de metales. Eliminar eventualmente la parte externa de los testigos;
- f. si es necesario extraer la muestra del aparato de muestreo, la superficie sobre la que extienda la muestra ha de estar perfectamente limpia (por ejemplo usar láminas de plástico);
- g. no preparar muestras mixtas en el campo. Realizar siempre esta operación en el laboratorio.

5.3 Envasado y conservación de las muestras

El material de envasado se elegirá teniendo en consideración que las características de las muestras no han de sufrir alteración alguna. En especial hay que tener en cuenta, dependiendo del tipo de compuestos o características a determinar, los siguientes aspectos:

- a. la posibilidad de contaminación de la muestra;
- b. la pérdida de algunas sustancias por difusión a través del material de envasado;
- c. la modificación de algunas características de la muestra como la introducción de aire o la alteración de la estructura del suelo.

Previamente a la realización de las perforaciones y a la toma de muestras el material de envasado debe ser limpiado de forma adecuada dependiendo de los compuestos y características a determinar. En la Tabla 1 aparecen los procedimientos mínimos de limpieza recomendados.

Tabla 1. Procedimientos mínimos de limpieza del material de envasado en función del parámetro a determinar.

Grupo de compuestos	Material de envasado	Procedimiento de limpieza
Metales pesados	Vidrio	Enjuagar con HNO_3 y seguidamente enjuagar con agua desionizada
Compuestos inorgánicos excepto fluoruro	Vidrio	Enjuagar con agua desionizada
Fluoruro	Polietileno	Enjuagar con agua desionizada
EOX y fenoles sustituidos	Vidrio	Enjuagar con agua destilada y secar a 120°C
PAHs, PCBs, plaguicidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados	Vidrio opaco	Enjuagar con hexano
Aceite mineral	Vidrio	Enjuagar con freón ¹

En general, los recipientes destinados al envasado de muestras de suelo para la determinación de compuestos inorgánicos deberán ser sometidos a un protocolo de limpieza con agua desionizada (excepto para los metales pesados que requieren un enjuague con ácido nítrico) mientras que cuando los compuestos a analizar sean orgánicos, se utilizará un disolvente orgánico, habitualmente el prescrito para la posterior extracción.

En la Tabla 2 aparece un resumen de los materiales de envasado más habituales en relación a los compuestos contaminantes a analizar en las muestras de suelo. Como norma general, las muestras en las que se vayan a determinar compuestos inorgánicos deben envasarse en recipientes de plástico mientras que aquellas en las que se exija el análisis de compuestos orgánicos se almacenarán en recipientes de vidrio o metálicos.

Tabla 2. Materiales de envasado para muestras de suelo

Material de envasado	Muestra para la determinación de		
	Metales	Compuestos orgánicos	Otros compuestos y características
Bolsa de papel ²	+	-	+
Bolsa o frasco de plástico	+	-	+
Frasco de cristal con tapón de PTFE ³ u otro material polimérico	+	+	+
Camisa metálica con tapa de plástico	-	+	+
Camisa metálica con recubrimiento interior de plástico	+	-	+
Camisa de plástico	+	-	+

+ = adecuado - = inadecuado

Tanto los frascos como las camisas, eventualmente utilizadas en algunas campañas de muestreo, deben llenarse completamente reduciendo al máximo el aire en el interior del envase. Es recomendable comprobar que el cierre de los envases sea hermético.

Se recomienda transportar las muestras refrigeradas a aproximadamente 4°C cuando los compuestos o las propiedades a determinar puedan verse afectadas por la actividad microbiológica (por ejemplo pH, contenido de nitritos, contenido de nitratos, etc.).

¹ Triclorotrifluoroetano

² Inadecuada para muestras con elevados contenidos de humedad

³ PTFE= politetrafluoroetano

El tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su preparación para el análisis debe ser el mínimo, a pesar de que el tiempo de conservación de las muestras en las que se van a determinar ciertos parámetros, como los metales pesados, son relativamente largos. En la Tabla 3 aparecen unas indicaciones que ofrecen una aproximación sobre el tiempo máximo que una muestra de suelo puede mantener inalteradas las concentraciones de aquellos analitos que posteriormente se vayan a determinar.

Nota. Las muestras de naturaleza peligrosa deben etiquetarse y manipularse adecuadamente en cumplimiento de la normativa vigente.

Tabla 3. Tiempo aproximado que puede mantenerse inalterada una muestra de suelo, a 4°C y en la oscuridad, dependiendo de los parámetros a determinar

Parámetro a determinar	Tiempo de conservación (días)
Aceite mineral	4
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	4
Plaguicidas organoclorados	10
Policlorobifenilos	10
Hidrocarburos organohalogenados extraibles	10

6. INFORME

Indicar en el informe:

- a. el sistema de perforación y el instrumental de muestreo utilizado en aplicación de la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*;
- b. todos los datos necesarios para la identificación de la muestra;
- c. todas las manipulaciones no descritas en esta guía que puedan haber tenido influencia en el resultado del muestreo junto con los razonamientos que justifiquen cualquier desviación de esta guía;
- d. todos los pormenores que hayan tenido lugar durante el muestreo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- **NEN 5742** Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische bodemkenmerken.
Suelo. Toma de muestras de suelo y sedimento para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades físico-químicas.
- **NEN 5743** Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen.
Suelo. Toma de muestras de suelo y sedimento para la determinación de compuestos volátiles.
- **ASTM D422** Standard Practices for preserving and transporting soil samples.
- Guide for Collecting, Handling and Preserving Soil Samples for the Analysis of Chemical Agents (ADA 250 812) Geo-Centers Inc, Fort Washington (1992).
- Solid Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds. US. Environmental Agency. DE91-016758 (1991).

Calidad del suelo

TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE SUELO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES

Julio, 1.998

1. INTRODUCCIÓN

Este procedimiento describe la toma de muestras de suelo para la posterior determinación de compuestos volátiles, considerando como toma de muestra los procesos de muestreo, envasado y conservación de las muestras.

El objetivo de este procedimiento consiste en preservar la integridad química de la muestra de suelo desde el momento en que es extraída hasta que es sometida al protocolo de preparación para su análisis en el laboratorio.

Para obtener información sobre la estrategia de muestreo consultar la *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*, y para conseguir detalles sobre los sistemas de perforación y los aparatos de toma de muestras, consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Esta guía es aplicable a todo tipo de muestras de suelo, tanto contaminados como naturales, en las que vayan a ser determinados compuestos volátiles. Se incluyen dentro de la categoría de compuestos volátiles a los compuestos orgánicos volátiles (ver Tabla 1) al mercurio metálico y a algunos compuestos orgánicos de mercurio y arsénico. Se consideran compuestos orgánicos volátiles a aquellas sustancias con un punto de ebullición inferior a 300°C (a una presión de 101 KPa) entre los que se pueden incluir como grupo:

- hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y naftaleno;
- hidrocarburos alifáticos clorados como diclorometano, triclorometano, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,1- y 1,2-dicloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno y clorobenceno;
- hidrocarburos alifáticos como los que están presentes habitualmente en la gasolina (hidrocarburos de 6 a 12 átomos de carbono);
- otros compuestos orgánicos con una volatilidad similar.

Cuando se sospeche la presencia en el suelo de una mezcla de contaminantes con diferentes volatilidades (por ejemplo, contaminación por gasolina, por aceite o por mezclas complejas de sustancias) la toma de muestras deberá llevarse según este procedimiento.

3. PRINCIPIO

Las especiales características de los compuestos volátiles exigen que en el campo, las perforaciones se realicen de forma que la muestra pueda extraerse rápidamente, evitando en la medida de lo posible cualquier alteración. Las muestras deben envasarse en un material inerte y hermético, deben conservarse a bajas temperaturas y su traslado al laboratorio en el que vaya a llevarse a cabo el análisis no debe demorarse innecesariamente con el fin de evitar las pérdidas por volatilización.

4. INSTRUMENTAL

4.1 Sistemas de perforación y aparatos de toma de muestras

Aparte de la naturaleza de los compuestos químicos a analizar existen otros factores que influyen en la selección de los sistemas de perforación y los aparatos de toma de muestras más adecuados para cada caso. Para evaluar estos factores consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.

Cuando en las muestras de suelo vayan a determinarse compuestos volátiles habrá que tener en cuenta, para seleccionar los sistemas de perforación y los aparatos de toma de muestras fundamentalmente dos factores:

- a. Material del instrumental.**
- b. Tipo de instrumental.**

a. Material del instrumental

Cuando se muestrea con el fin de determinar seguidamente compuestos volátiles, y especialmente compuestos orgánicos volátiles, es crítico evitar al máximo el contacto entre la muestra y el instrumental, ya que tales interacciones pueden conllevar tanto la adsorción de contaminantes por el material del equipo como la contaminación de la muestra. Para evitar este tipo de fenómenos debe utilizarse siempre instrumental de acero inoxidable debido a que todos los materiales poliméricos adsorben compuestos orgánicos volátiles en algún grado. Se permite el uso de otros materiales como PVC (policloruro de vinilo) siempre que el tiempo de contacto entre la muestra y el instrumental se reduzca al mínimo.

b. Tipo de instrumental

Se ha demostrado que aquellos procedimientos de muestreo que causan el menor grado de alteración proporcionan las mayores recuperaciones de compuestos orgánicos volátiles. Por ello, se recomienda la utilización de instrumentos de muestreo, bien sean manuales o mecánicos, que proporcionen muestras de suelo inalteradas.

La precisión y la exactitud requeridas para la caracterización del emplazamiento son factores que, en este caso, van a afectar decisivamente a la selección del instrumental de muestreo. Cuando se requieran precisiones y exactitudes máximas, deben utilizarse instrumentos que permitan la extracción de un testigo intacto. Esto es de aplicación particular a aquellos casos en los que se vayan a determinar alguno de los compuestos orgánicos muy volátiles en matrices poco retentivas. Las barrenas y otros tipos de instrumentos que proporcionan muestras muy alteradas permitiendo su exposición a la atmósfera deben utilizarse exclusivamente cuando se toleran precisiones y exactitudes bajas.

La toma de un mayor número de muestras para caracterizar un área puede compensar una técnica de muestreo menos precisa. Habrá de tenerse también en cuenta que cuanto más cerca esté el nivel de contaminación esperado al valor de intervención, más eficiente debería ser el instrumento de muestreo.

Se recomienda el uso de instrumentos de los que la muestra pueda extraerse fácil y rápidamente, y que permitan asimismo, su envasado con el menor grado de alteración y exposición a la atmósfera. En este sentido tiene preferencia el instrumental que no exige el posterior envasado de la muestra, sino que permite la conservación de ésta en la camisa en la que ha sido extraída.

4.2 Material de envasado

Se recomienda la utilización de frascos de cristal de boca ancha con una capacidad adecuada para satisfacer los requerimientos del laboratorio. No se aconseja la utilización de recipientes de volumen grande debido a que el proceso de homogeneización puede provocar pérdidas significativas de los compuestos orgánicos más volátiles. Si las muestras se toman en este tipo de envases, es muy importante asegurar la integridad de la muestra empleando preferentemente frascos de vidrio ámbar (para los compuestos fotosensibles) con tapones de material plástico revestidos con aluminio.

En el caso de que se trabaje con instrumental de toma de muestras que permita la utilización de camisas, éstas deberán ser de acero inoxidable. Pueden utilizarse también otros materiales como PVC siempre y cuando el contacto entre la muestra de suelo y la camisa sea el mínimo. Las camisas han de ser selladas con tapones de plástico o parafina antes de su transporte al laboratorio. Alternativamente, el suelo puede ser sacado de la camisa por compresión colocando una alícuota en un frasco de vidrio.

Una tercera alternativa permite el envasado de las muestras de suelo en viales especialmente diseñadas para el análisis de compuestos orgánicos volátiles que pueden ser ajustados directamente al instrumental de medida, evitando todas las posibles pérdidas que se producen en el proceso de manipulación.

4.3 Equipo de refrigeración

Habrá de disponerse en el campo de una cámara fría del tamaño adecuado y con la capacidad de refrigeración suficiente para enfriar las muestras hasta 2-5°C y mantenerlas a esta temperatura.

Como cámara fría podrá utilizarse una caja refrigeradora con elementos de refrigeración que han de mantenerse enfriando durante 24 h, a -18°C o a una temperatura inferior.

Nota. Deben evitarse temperaturas excesivamente bajas (<-10°C) ya que se ha demostrado que a estas temperaturas se producen pérdidas mayores de los analitos debido a la disminución de presión en el envase, a la sublimación del agua y a la consiguiente liberación de compuestos volátiles en el aire interior del recipiente. Al abrir el recipiente, el vacío es reemplazado rápidamente por el aire exterior purgando los componentes orgánicos volátiles. Las temperaturas extremadamente bajas pueden además producir el desprendimiento del sello del tapón del recipiente de envasado.

5. MÉTODO DE TRABAJO

5.1 Realización de las perforaciones

Determinar el punto de perforación con antelación y según la finalidad de la estrategia de muestreo adecuada para la investigación del emplazamiento. Consultar para ello la *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*. Consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras* para elegir el sistema de perforación más adecuado y obtener información sobre su utilización.

Limpiar los aparatos de perforación y de toma de muestras con agua corriente después de cada perforación. Cuando sea posible habrá que realizar las perforaciones empezando por las zonas más «*limpias*» y continuando por las más «*sucias*» para prevenir la contaminación cruzada de las muestras.

5.2 Toma de muestras de suelo

5.2.1 Método de trabajo para el muestreo con aparatos que permiten el uso de camisas

Cuando se trabaja con instrumental de muestreo que permite el uso de camisas, el material muestreado permanecerá en el interior de éstas. La camisa con el material muestreado podrá introducirse dentro de un cilindro del material adecuado que se cerrará con el correspondiente tapón de rosca y se enfriará inmediatamente. Los cilindros que contienen las muestras deben ser tratados en el laboratorio preferentemente en el mismo día del muestreo y si esto no es posible, pueden mantenerse a 2-5°C y ser tratados al día siguiente (en cualquier caso dentro de un intervalo de tiempo de 24 h).

5.2.2 Método de trabajo para la toma de muestras de suelo con otras técnicas de muestreo

En caso de que se utilicen otras técnicas de muestreo, el material muestreado debe ser transferido lo más rápidamente posible al envase más adecuado. Debe evitarse en todo momento el contacto de la muestra con el aire exterior. Los frascos de cristal deben llenarse completamente, deben enfriarse y trasladarse al laboratorio inmediatamente. Las muestras han de tratarse en el laboratorio preferentemente el mismo día en que han sido tomadas, y si esto no es posible, deben enfriarse a 2-5°C y tratarse al día siguiente (en cualquier caso en un intervalo de tiempo de 24 h).

Es habitual que durante el muestreo se lleve a cabo una descripción geológica de la estructura del suelo. Si se sospecha la presencia de compuestos volátiles, esta descripción debe realizarse, bien después de haber tomado las muestras, bien haciendo perforaciones aparte.

5.2.3 Envasado y conservación en campo

Las muestras de suelo y los envases deben mantenerse alejados de cualquier material que pueda contener compuestos orgánicos volátiles. La cinta para etiquetar, los adhesivos y la tinta de los rotuladores indelebles contienen a menudo compuestos orgánicos volátiles que pueden ser analitos de interés en la muestra. Asimismo, deben mantenerse almacenados lejos de los vehículos y de cualquier otra fuente de compuestos orgánicos volátiles que pudiera provocar una contaminación cruzada comprometiendo la calidad de los resultados.

El mayor problema del muestreo de suelo contaminado por compuestos volátiles son las pérdidas de analito que se producen cada vez que se manipula la muestra. Por ello hay que envasar la muestra inmediatamente en un frasco cerrado herméticamente. Tanto las vueltas de rosca de los frascos de muestra como sus respectivos tapones deben limpiarse cuidadosamente para evitar que restos de suelo impidan el cierre hermético. Los frascos deberán llenarse completamente ya que el aire presente en el interior del envase conducirá a la desorción de los compuestos volátiles de las partículas de suelo haciendo que se produzca una pérdida significativa de analito cuando se abra el recipiente.

Nota. Se ha demostrado que la conservación de la muestras de suelo por inmersión en un volumen conocido de metanol de grado cromatográfico reduce drásticamente las pérdidas de este tipo de compuestos por volatilización.

Una vez que las muestras se han extraído del muestreador y se han introducido en los recipientes adecuados, éstos deben mantenerse en la oscuridad y a temperaturas reducidas (2-5°C). Debe evitarse abrir los frascos innecesariamente. Se recomienda ajustar de nuevo las tapas de los envases tras quince minutos de haber mantenido la muestra enfriando.

Nota. Las muestras de naturaleza peligrosa deben etiquetarse y manipularse adecuadamente en cumplimiento de la normativa vigente.

6. INFORME

En la realización de informe éste contendrá al menos la siguiente información:

- a. el método de muestreo utilizado en aplicación de la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*; indicar las razones por las que no se haya utilizado, si es el caso, un instrumento que permita la toma de muestras inalteradas;
- b. el método de perforación y el aparato de toma de muestras;
- c. todos los datos necesarios para la identificación de la muestra;
- d. todas las manipulaciones no descritas en esta guía que puedan haber influenciado el resultado del muestreo junto con los razonamientos que justifiquen cualquier desviación de la guía;
- e. el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis (llegada al laboratorio);
- f. todos los pormenores que hayan tenido lugar durante el muestreo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- **NEN 5742** - Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtlige organische verbindingen en fysisch-chemische bodemkenmerken.
Suelo. Toma de muestras de suelo y sedimento para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades físico-químicas.
- **NEN 5743** Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van vluchtlige verbindingen.
Suelo. Toma de muestras de suelo y sedimento para la determinación de compuestos volátiles.
- **ASTM D422** Standard Practices for preserving and transporting soil samples.
- Guide for Collecting, Hadling and preserving soil samples for the Analysis of Chemical Agents (ADA 250 812) Geo-Centers Inc, Fort Washington (1992).
- Solid Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds. US. Environmental Agency. DE91-016758 (1991).

Tabla 1 Compuestos volátiles con sus correspondientes presiones de vapor a 20°C, y sus puntos de ebullición y fusión

Compuesto	Presión de vapor 20°C (kPa)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
pentano	57.3	36	-130
diclorometano	47.8	40	-97
1,1-dicloroetano	29.0	57	-97
triclorometano	24.9	61	-64
hexano	18.2	69	-95
1,1,1-tricloroetano	13.3	74	-31
tetraclorometano	12.0	77	-23
benceno	10.6	80	6
1,2-dicloroetano	9.4	84	-35
2-metilhexano	7.4	90	-118
3-metilhexano	6.8	92	-119
heptano	4.9	98	-91
tolueno	3.5	111	-95
1,1,2-tricloroetano	3.1	113	-37
3-metilheptano	2.4	115	-121
2-metilheptano	2.5	118	-110
octano	1.5	125	-57
clorobenceno	1.2	132	-45
etilbenceno	1.13	136	-95
p-xileno	1.08	138	13
m-xileno	1.05	139	-48
o-xileno	0.93	144	-25
nonano	0.75	151	-54
1,3,5-trimetilbenceno	0.47	165	-45
1,2,4-trimetilbenceno	0.35	170	-44
decano	0.24	174	-30
2-clorofenol	0.40	175	7
1,2,3-trimetilbenceno	0.56	176	-26

Tabla 2: Compuestos volátiles con la temperatura correspondiente a 0.13 kPa de presión de vapor, junto con los puntos de fusión y ebullición

Compuesto	Presión de vapor 20°C (kPa)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
benzaldehido	26	178	-56
fenol	40	182	41
butilbenceno	23	183	88
undecano	33	195	-26
2,4-diclorofenol	53	206	45
naftaleno	53	211	80
3-clorofenol	44	213	33
dodecano	48	216	-10
2,6-diclorofenol	60	219	68
4-clorofenol	50	220	42
tridecano	59	243	-6
tetradecano	76	253	6
pentadecano	92	270	10
2-clorobifenilo	89	274	34
hexadecano	105	287	19
4-clorobifenilo	96	291	76
heptadecano	115	303	23
octadecano	120	305	28
nonadecano	133	330	32
antraceno	145	340	218
fenantreno	118	340	100

Calidad del suelo

ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO PARA EL ANÁLISIS FISICO-QUÍMICO

Julio, 1.998

1. PRINCIPIO

Este método describe los pretratamientos requeridos por las muestras de suelo que van a ser sometidas a análisis fisicoquímicos. Se describen cuatro procesos diferentes: secado, trituración, tamizado y molienda.

Las muestras de suelo pueden secarse al aire o en una estufa a una temperatura que no exceda los 40° C⁴, o liofilizarse. Las muestras secas se trituran, y a continuación se tamizan.

2. MATERIAL E INSTRUMENTAL

Es esencial que los aparatos usados no contribuyan a aumentar o disminuir la concentración de ninguna de las sustancias a investigar (p.ej. metales pesados).

- 2.1** Estufa o armario de desecación, con ventilación forzada y control termostático de temperatura.
- 2.2** Liofilizador (opcional).
- 2.3** Triturador, molino, mortero y martillo de madera u otro material blando.
- 2.4** Tamiz con una luz de malla de 2 mm.
- 2.5** Agitador mecánico de tamices (opcional).
- 2.6** Tamiz con una malla adecuada (p.ej. de 250 µm).
- 2.7** Balanza analítica con una precisión de 0,1 g.

3. PROCEDIMIENTO

Tanto la muestra húmeda como la muestra seca se examinarán y se describirá la presencia de materiales extraños, restos de vegetación, etc.

3.1 Secado

Secar la muestra completa al aire⁵, o en una estufa de secado de la que se extrae el aire húmedo, o en un liofilizador. Secar hasta que la pérdida de masa en la muestra de suelo sea inferior al 5% en 24 h. Para acelerar el proceso de secado, reducir los agregados de más de 15 mm, desmenuzándolos con la

⁴ Es preferible una temperatura de secado de 40°C en un horno respecto al secado al aire a temperatura ambiente, porque el aumento de la velocidad del secado limita los cambios debidos a la actividad microbiana

⁵ Es esencial evitar la luz solar directa

mano, usando un martillo de madera o un mortero. Esto hace más fácil la separación de las partículas mayores de 2 mm.

La liofilización tiene la ventaja de evitar la formación de agregados en la muestra a secar, ya que se deshacen durante el proceso.

3.1.1 Secado al aire o en estufa

Extender todo el material en una capa de espesor inferior a 15 mm, en un recipiente que no absorba humedad ni contamine la muestra. Dejar secar al aire o colocarlo en la estufa de secado a una temperatura inferior a 40°C.

El tiempo de secado depende del tipo de material, del grosor de la capa, del contenido de humedad tanto de la muestra como del aire, y de la ventilación. Para suelos arenosos, normalmente es inferior a 24 h; para suelos arcillosos, mayor de 48 h; y para suelos con mucha materia orgánica fresca (p.ej. raíces de plantas, etc.), pueden requerirse de 72 a 96 h.

3.1.2 Liofilizado

Secar todo el material en el liofilizador, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

3.2 Trituración y eliminación de materiales gruesos

3.2.1 Separación de piedras y otros materiales extraños

Cuando en el proceso de secado de las muestras de suelo se hayan formando agregados, será necesaria la trituración. Antes de comenzar, deben retirarse por tamizado o a mano las piedras, fragmentos de vidrio y otros materiales extraños, mayores de 2 mm. Ha de reducirse el mínimo la cantidad de material fino adherido a las partículas separadas, determinando la masa total de la muestra seca y la de cualquier material separado en esta etapa.

En suelos contaminados con materiales de tamaño superior a 2 mm (p.ej. trozos de escoria) puede optarse por moler la muestra completa, hasta que pase por el tamiz de 2 mm.

3.2.2 Trituración del material mayor de 2 mm

Es necesario triturar el suelo seco a 2 mm, usando los aparatos mencionados. Estos deben ajustarse o usarse de manera que el material original quede totalmente dividido.

3.3 Tamizado

La muestra seca y triturada será tamizada a 2 mm, bien manualmente o bien usando un agitador mecánico. Se retirarán y pesarán las piedras y fragmentos de planta frescos que queden en el tamiz. Los agregados mayores de 2 mm se triturarán separadamente y se volverán a tamizar. Si es necesario, el material que queda en el tamiz puede ser recogido y tratado separadamente. Debe evitarse en lo posible que se pierda material fino por adherencia a las piedras, etc.

3.4 Molienda

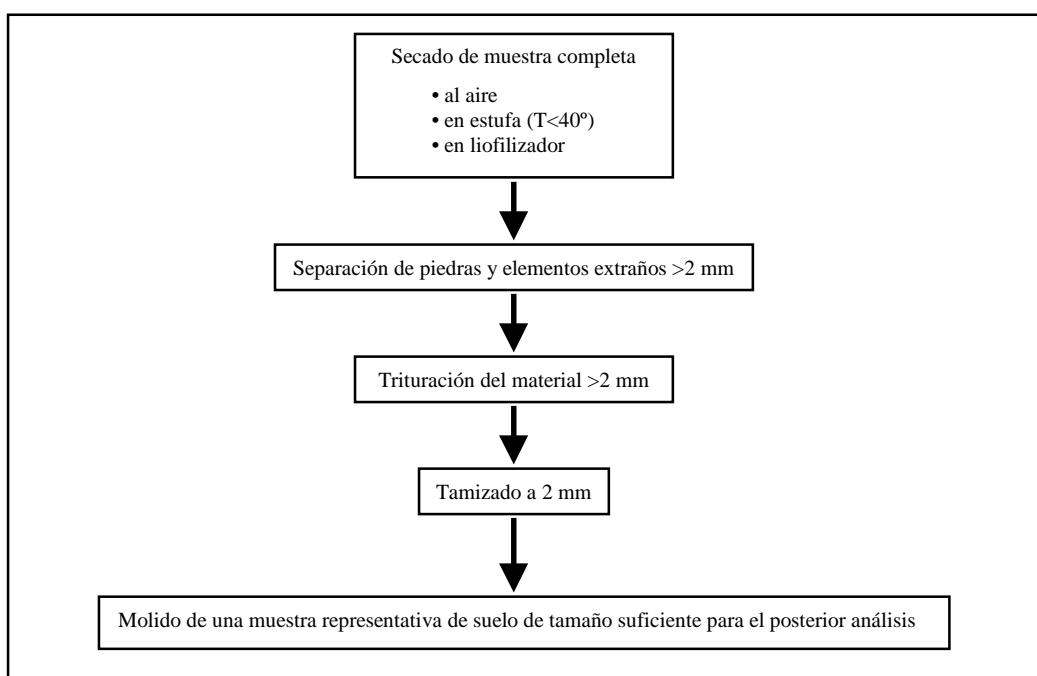
Siempre que deba tomarse una muestra de menos de 2 g para el análisis, será necesario reducir el tamaño de las partículas a menos de 2 mm. Moler una submuestra representativa del suelo seco, triturado y tamizado hasta que toda la muestra pase por el tamiz requerido.

Para algunas determinaciones de parámetros fisicoquímicos no se permite la molienda, ya que influiría en los resultados.

3.5 Bibliografía

- **ISO 11464** Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analysis.
- **NEN 5751** Bodem. Voorbehandeling van het monster voor fysisch-chemische analyses. Suelo. Preparación de la muestra para el análisis físico-químico.

3.6 Esquema



Esquema del procedimiento de acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico-químico

Calidad del suelo

TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA

Julio, 1.998

1. INTRODUCCIÓN

Este procedimiento describe la toma de muestras de aguas subterráneas para la posterior determinación de cualquier compuesto o propiedad físico-química. El muestreo incluirá la toma de muestras de aguas subterráneas, la conservación, el envasado y el transporte de éstas hasta el laboratorio.

Para obtener una información más detallada sobre los sistemas de perforación, la instalación de pozos de control y los tipos de instrumentos de toma de muestras consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este procedimiento es de aplicación al muestreo de aguas subterráneas para la posterior determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y propiedades físico-químicas en el ámbito de la investigación de la contaminación del suelo.

3. PRINCIPIO

Para la toma de muestras de agua subterránea se instalarán pozos de control cuando se desee hacer un seguimiento en el tiempo de la calidad del agua subterránea. En caso de no considerarse necesario un seguimiento periódico, el muestreo podría llevarse a cabo directamente en el pozo de perforación. Después de bombeo a través del pozo para limpiar las paredes, se tomará una muestra de agua que se filtrará y conservará de la forma más adecuada. Una vez envasadas e identificadas, las muestras se trasladarán al laboratorio encargado de la realización de los análisis.

4. INSTRUMENTAL Y REACTIVOS

El material de todo el instrumental utilizado en la toma de muestras de agua subterránea será elegido de tal manera que se evite la liberación, adsorción o absorción de compuestos que pudieran producir la alteración de las muestras.

- 4.1** Instrumental de perforación y toma de muestras seleccionado de acuerdo a los criterios proporcionados por la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*.
- 4.2** Aparato de filtración según lo descrito en la «*Guía Metodológica de Toma de Muestras*» con membranas de filtración de nitrato de celulosa y tamaño de poro de $0,45\mu\text{m}$.
- 4.3** Material de envasado compatible con el compuesto químico o propiedad físico-química a determinar.

- 4.4** pH-metro, conductímetro y medidor de oxígeno (cuando sea necesario).
- 4.5** Equipo para refrigerar a 4°C las muestras tanto en el campo como durante el transporte al laboratorio (caja refrigeradora o nevera).
- 4.6** Todos los reactivos químicos necesarios para la conservación de las muestras de agua subterránea en el campo.

5. MÉTODO DE TRABAJO

5.1 Realización de pozos de perforación y colocación de entubado

Consultar la *Guía Metodológica de Toma de Muestras* para elegir los sistemas de perforación más adecuados en cada caso. Realizar las perforaciones de acuerdo a las especificaciones que aparecen en esta guía evitando la contaminación de la pared del pozo. Si se considera necesario, se instalarían pozos de control. El material utilizado para el entubado no deberá liberar ni absorber o adsorber sustancias que modifiquen la composición química de las muestras de agua subterránea. Se recomienda la utilización de entubados de policloruro de vinilo (PVC) rígido o de politetrafluoroetileno (PTFE) con uniones roscadas. Está permitido igualmente el uso de acero inoxidable aunque su aplicación se reduce a casos excepcionales debido a su elevado precio y a la dificultad en su manipulación.

Nota. Debe evitarse la aplicación de materiales de PVC flexible debido a que los aditivos plastificantes añadidos a la resina de PVC (como los ésteres del ácido ftálico) lixivan fácilmente contaminando el agua. El PVC flexible puede contener entre un 30 y un 40% de agentes plastificantes.

Para la limpieza de los pozos se bombeará agua a su través hasta que la conductividad eléctrica específica y el pH se mantengan estables durante algún tiempo. Despues de limpiar por bombeo, observar un tiempo de espera prudencial antes de tomar la muestra con el fin de permitir que el agua subterránea alcance de nuevo el equilibrio.

5.2 Toma de muestras de agua subterránea

Elegir de entre los aparatos de muestreo que se describen en la *Guía Metodológica de Toma de Muestras* aquel que se considere más adecuado para cada caso. Los aparatos de muestreo más comúnmente utilizados incluyen bombas eléctricas sumergibles, bombas volumétricas de desplazamiento positivo, cucharas y bombas de succión. La elección del aparato de muestreo depende de criterios específicos del emplazamiento que incluyen la compatibilidad de la velocidad de purga del pozo con el rendimiento de éste, el diámetro del pozo, las limitaciones de la capacidad de extracción del equipo y naturalmente, la sensibilidad de las especies químicas de interés al mecanismo del aparato de muestreo.

Nota. Es habitual que durante el muestreo de agua subterránea se produzcan fenómenos de aireación y desgasificación de la muestra. La absorción o pérdida de compuestos orgánicos volátiles o gases (por ejemplo O₂, N₂, CO₂, y CH₄) por la muestra de agua subterránea puede afectar a la química de ésta produciendo cambios en la especiación, tanto de los compuestos orgánicos volátiles como de otros analitos de interés. Se ha demostrado que el grado de aireación o desgasificación del agua subterránea depende en gran medida del instrumental utilizado para la toma de muestras.

Se considera que el aparato de muestreo más adecuado para evitar la aireación y la desgasificación es la bomba eléctrica sumergible. Se utilizan también a menudo cucharas para el muestreo en pozos de pequeño diámetro, aunque presentan la desventaja de producir una elevada desgasificación y aireación al extraer la muestra. La aireación es consecuencia de la introducción repetida de la cuchara durante el muestreo, lo que puede originar el flujo turbulento del agua en el pozo de

perforación. Otro proceso que aumenta la aireación es el vertido de la muestra desde la cuchara a los frascos. Cuando se usa cuchara, puede minimizarse la aireación de la muestra, introduciendo este instrumento suavemente bajo la superficie del agua.

Las bombas de succión y de desplazamiento de gas no son los medios más adecuados para la toma de muestras de agua subterránea. La bomba de succión aplica una elevada presión negativa que produce una fuerte desgasificación de la muestra. Las bombas de desplazamiento de gas, típicamente de aire o nitrógeno, pueden originar el «*stripping*» del dióxido de carbono, originando un cambio de pH junto con el «*stripping*» de otros compuestos volátiles.

Además de la pérdida de compuestos volátiles por desgasificación durante la toma de muestras de agua subterránea, algunos compuestos volátiles pueden absorberse a la muestra de agua durante su transferencia del aparato de muestreo al recipiente de muestra. Es por ello que se recomienda, por un lado, minimizar el tiempo de exposición de la muestra a la atmósfera y por otro, evitar la presencia en el punto de muestreo de posibles fuentes de gases y compuestos volátiles.

La toma de muestras debe llevarse a cabo de forma cuidadosa teniendo en cuenta las siguientes cuestiones:

- a. el volumen de muestra dependerá de las determinaciones que vayan a llevarse a cabo. Para fijar el tamaño óptimo de la muestra será necesario consultar con el laboratorio contratado para el análisis. En general deben tomarse muestras de al menos 1 litro.
- b. utilizar mangueras limpias de material polimérico, preferentemente polietileno (PE) o politetrafluoroetileno (PTFE). Debe utilizarse para cada sondeo una manguera nueva a través de la cual debe hacerse fluir un volumen considerable de agua subterránea antes de proceder a la toma de la muestra.
- c. evitar en la medida de lo posible la desgasificación y la aireación de la muestra, sobre todo antes de la filtración. Esto puede hacerse, por ejemplo, conectando en serie el aparato de filtración entre la manguera y el recipiente para la muestra, o manteniendo la velocidad de flujo en la manguera de muestreo lo suficientemente bajo como para evitar las turbulencias y la formación de burbujas de gas.
- d. no preparar muestras mixtas en el campo. Esta labor deber realizarse siempre en el laboratorio.
- e. medir el pH y la conductividad de la muestra sin filtrar.

5.3 Filtrado de las muestras

Las muestras de agua subterránea deben filtrarse siempre *in situ* para eliminar todas las partículas en suspensión que se hayan podido introducir en el pozo de perforación. La filtración ha de llevarse a cabo a presión baja para reducir la desgasificación, teniendo en cuenta los siguientes puntos:

- a. usar preferentemente un aparato de filtración colocado en serie entre el tubo de sondeo y el recipiente de la muestra.
- b. puede utilizarse material de usar y tirar, siempre y cuando sea inerte.
- c. cuando se utilice material de varios usos, será también inerte y habrá de ser sometido al procedimiento de limpieza adecuado. Es preferible no realizar la limpieza *in situ*.
- d. utilizar filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de $0,45\mu\text{m}$; eventualmente pueden usarse para muestras que contengan fangos, filtros gruesos u otros materiales inertes en combinación con el filtro de nitrato de celulosa.

5.4 Conservación de las muestras de agua subterránea

5.4.1 Elección del recipiente de muestreo

Elegir un material de envasado que altere lo menos posible las características de la muestra. En especial hay que prestar atención, dependiendo de los compuestos o propiedades a estudiar, a la posibilidad de contaminación de la muestra, a la modificación de sus características, como por ejemplo, el aumento de la cantidad de oxígeno disuelto, o a la pérdida de algunos compuestos por difusión a través del material de envasado.

En la Tabla 1 aparece un resumen de los materiales de envasado y su aplicabilidad a la conservación de muestras de agua subterránea en relación a las posibles determinaciones posteriores.

Tabla 1. Materiales de envasado para muestras de agua subterránea

Material de envasado	Muestra para la determinación de:		
	Metales	Compuestos orgánicos	Otros compuestos y propiedades
1. Frasco de plástico	+	-	+
2. Frasco de vidrio con tapón (lámina de PTFE u otro plástico)	-	+	+
3. Frasco de vidrio borosilicatado	+	+	+

+ = adecuado - = inadecuado

Aquellas muestras en las que vayan a determinarse compuestos fotosensibles deberán conservarse en frascos de vidrio de color topacio. Para el cianuro también será necesario el uso de frascos de vidrio topacio y para el fluoruro, envases de polietileno. Para obtener una información más detallada a este respecto consultar la Tabla 2.

5.4.2 Limpieza del envase de muestreo

Los envases en los que se conservan las muestras de agua subterránea deben limpiarse concienzudamente para evitar la contaminación de éstas. El procedimiento de limpieza será diferente dependiendo de los compuestos o propiedades que vayan a ser estudiados. En la Tabla 2 se indican los procedimientos de limpieza aplicables de acuerdo al parámetro a analizar.

5.4.3 Llenado de los envases de muestreo

Utilizar la primera fracción de agua filtrada para enjuagar el recipiente de muestra. La muestra debe introducirse en el frasco suavemente para reducir toda agitación que pudiera producir la pérdida de compuestos volátiles. Si como consecuencia de un llenado violento se produjeran burbujas, debe llenarse de nuevo el recipiente. En la mayoría de los casos, el frasco ha de llenarse totalmente cerrándose después herméticamente de tal manera que no quede aire sobre la muestra. Esta precaución reduce la transferencia con la fase gaseosa y la agitación durante el transporte. Después de haber cerrado el frasco, éste debe ser invertido con el fin de comprobar la existencia de burbujas. Si este fuera el caso volvería a tomarse la muestra.

Los frascos de muestra en los que se vaya a congelar el contenido no deben llenarse totalmente. El llenado de los envases debe llevarse a cabo lejos de posibles fuentes de contaminación.

Nota. Las muestras en las que se vayan a determinar compuestos orgánicos volátiles pueden contaminarse por difusión de compuestos de este tipo a través del septum durante el transporte y el almacenamiento. Para monitorizar una posible contaminación, debe prepararse un blanco de viaje con agua destilada y desionizada que acompañará al resto de las muestras durante el muestreo, almacenamiento y transporte.

5.4.4 Refrigeración o congelación de las muestras

Las muestras deben almacenarse y transportarse preferentemente refrigeradas y en la oscuridad, en especial si los compuestos o las propiedades a determinar pueden verse influenciadas por la actividad microbiana (por ejemplo, los compuestos nitrogenados y los compuestos orgánicos). Existen dos alternativas de refrigeración:

- a. La conservación simple en hielo o en nevera entre 2 y 5°C y en la oscuridad. Esta es generalmente una precaución suficiente para el transporte al laboratorio y para un corto período de almacenamiento antes del análisis.
- b. Congelación a -20°C lo que conlleva en general tiempos más largos de conservación. En este caso es necesario controlar la congelación y la descongelación para que la muestra vuelva a su estado original de equilibrio tras la descongelación. Se recomienda el uso de envases de material polimérico (por ejemplo, polietileno). Los frascos de cristal no son adecuados para congelar.

5.4.5 Adición de conservantes

Determinados componentes de las muestras de agua subterránea se conservan mediante la adición de reactivos que, o bien se añaden tras la toma de la muestra o bien se transportan en el frasco de la muestra.

Se exige que los conservantes no interfieran en la determinación analítica, y en caso de duda, debe comprobarse este hecho. La cantidad de conservante a añadir a la muestra no debe suponer más del 1% en volumen del total de la muestra.

La adición de conservante puede inducir cambios en la naturaleza física o química de algunos componentes. Estos cambios deben ser siempre compatibles con el objetivo de la investigación.

Nota. Los conservantes son en ocasiones compuestos agresivos y/o venenosos por lo que debe evitarse el contacto con la piel y la ingestión. Se exige el uso de guantes de laboratorio y gafas de seguridad.

En la Tabla 2 se resumen los conservantes para los diferentes parámetros.

6. INFORME

Indicar en el informe:

- a. el método de perforación y los instrumentos de toma de muestra utilizados siguiendo los criterios de la *Guía Metodológica de Toma de Muestras*;
- b. los datos necesarios para la identificación de la muestra;
- c. todas las observaciones realizadas *in situ* como la profundidad del nivel freático, el pH, la conductividad específica, el olor, el color y la turbidez;
- d. todas las manipulaciones no descritas en la guía que pudieran tener influencia en los resultados de la determinación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- **NEN 5744** Bodem. Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtlige organische verbindingen en fysisch-chemische eigenschappen.
Suelo. Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades físico-químicas.
- **NEN 5745** Bodem. Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van vluchtlige verbindingen.
Suelo. Toma de muestras de agua subterránea para la determinación de compuestos volátiles.
- **NPR 6601** Water. Conservering van het moster.
Agua. Conservación de las muestras.

Tabla 2: Contenidos

En la Tabla 2 se indica para cada determinación:

- el material del que debe estar fabricado el recipiente de muestra;
- el lugar en el que se llevará a cabo el análisis: *in situ* o en el laboratorio;
- el tratamiento necesario para conservar la muestra;
- el tiempo máximo que puede mantenerse la muestra conservada;
- las eventuales particularidades y observaciones.

Se utilizarán las siguientes abreviaturas:

PE es polietileno;

G es vidrio;

G(o)es vidrio enjuagado con disolventes orgánicos;

BG es vidrio borosilicatado enjuagado con HNO₃;

Las indicaciones para el recipiente de muestra sirven también para el tapón o el cierre y para el instrumental que esté eventualmente en contacto con la muestra.

Por refrigeración se entenderá enfriar a 4°C.

Para una serie de determinaciones puede ser un método de aplicación la congelación de -18 a -22° C.

TABLA 2: Condiciones de conservación del agua subterránea

Determinación	Frasco de muestra	Lugar de medida	Método de conservación	Tiempo de conservación máx.	Observaciones
acidez	PE,G PE,G	in situ laboratorio	llenar 100%, refrigerar	24 h	recomendable para muestras con mucho CO ₂
alcalinidad	PE,G PE,G	in situ laboratorio	llenar 100%, refrigerar	24 h	determinar inmediatamente
aluminio, total	PE,G	laboratorio	ac. con HNO ₃ , pH < 2	1 mes	
aluminio, disuelto	PE,G	laboratorio	filtrar en campo, ac. filtrado HNO ₃	1 mes	
aromáticos, volátiles	G	laboratorio	llenar 100%, refrigerar	48 h	conservar con ácido
arsénico	PE,G	laboratorio	filtrar en campo, ác. con HNO ₃ , pH < 2		
bario	PE,G	ver aluminio, disuelto			
boro y boratos	PE,G PE,G	laboratorio laboratorio	ninguna refrigerar	1 mcs	proteger muestras de luz solar directa
bromuro y comp. bromados					
DBO (demanda bioquímica de oxígeno)	G o PE	laboratorio	refrigerar y mantener en oscuridad	immediatamente	para valores bajos de DBO usar cristal
calcio	PE,G	laboratorio laboratorio	ac. con HNO ₃ , pH < 2	24 h algunos meses	
cloro, libre	PE,G	in situ			determinar inmediatamente
cloruro	PE,G	laboratorio		algunos meses	

TABLA 2: Condiciones de conservación del agua subterránea

Determinación	Frasco de muestra	Lugar de medida	Método de conservación	Tiempo de conservación máx.	Observaciones
clorofila	PE,G	laboratorio	refrigerar, mantener en la oscuridad filtrar y congelar el filtrado	24 h	
cromo (VI)	PE,BG	laboratorio	refrigerar	cuanto antes	
cromo, total	PE,BG	ver aluminio			
cobalto	PE,BG	ver aluminio			
cianuro, total	PE,G	laboratorio	añadir dis. NaOH, pH <1.2, refrigerar	24 h	
DQO (demanda química de oxígeno)	G o PE	laboratorio laboratorio	refrigerar en oscuridad ac a pH=2 con H ₂ SO ₄	cuanto antes 2 días	para DQO bajo usar cristal ac. especialmente cuando el DQO es consecuencia de material orgánico
detergentes iónicos	G	laboratorio	ac. a pH=2 con H ₂ SO ₄ , refrigerar	48 h	
detergentes, iónicos	no	G	laboratorio añadir 40% (V/V) formaldehído hasta 1% dis.; refrigerar y llenar el frasco totalmente	1 mes	
peso seco	PE,G	laboratorio	refrigerar	24 h	poner la muestra cuanto antes en el vaso de análisis
fenoles	BG	laboratorio	ac. con H ₃ PO ₄ y añadir 1 g de CuSO ₄ .5H ₂ O por litro	24 h	
fluoruro	PE	laboratorio		algunos meses	siempre que la muestra sea neutra
fosfato orto disuelto	G,BG	laboratorio	refrigerar	24 h	tras muestreo filtrar cuanto antes
fosfato, total	G,BG	laboratorio laboratorio	ac. a pH=2 con H ₂ SO ₄	24 h algunos meses	
conductividad específica	PE,G	laboratorio	refrigerar	24 h	
intensidad del olor	G	laboratorio		6 h	
dureza		ver calcio			

TABLA 2: Condiciones de conservación del agua subterránea

Determinación	Frasco de muestra	Lugar de medida	Método de conservación	Tiempo de conservación máx.	Observaciones
hidracina	G	laboratorio	ac. con HCl 1M (100 ml/l muestra) y en oscuridad		
yoduro	vidrio sin actinídos	laboratorio	refrigerar añadir NaOH hasta pH=8	24 h 1 mes	proteger las muestras de la luz solar directa
sodio	PE	laboratorio	ac. con HNO ₃ hasta pH < 2	7 días algunos meses	acidificar permite la determinación de sodio como otros metales
intensidad de color	PE,G	laboratorio	refrigerar en oscuridad	24 h	
dioxido de carbono	PE,G	in situ			determinar inmediatamente
carbono orgánico	G	laboratorio	refrigerar	24 h	la conservación depende del método de análisis.
hidrocarburos clorados volátiles	G	laboratorio	llenar 100%, refrigerar	1 mes	analizar cuanto antes
mercurio, total	BG	laboratorio	ac. con HNO ₃ (15 mol/l) hasta pH=1 y añadir 0.2g de dicromato potásico Por 1	algunos meses	preocupación especial para prevenir la contaminación causada por el frasco
mercurio, disuelto	BG	laboratorio	filtrar tan rápido como sea posible, conservar como "mercurio total"		
litio	PE,BG	ver sodio			
magnesio	PE,BG	ver calcio			
manganese	PE,BG	ver aluminio			
aceite mineral	G	laboratorio	llenar 100%, refrigerar		
sodio	PE	ver potasio			
ozono	G(o)	in situ			determinar inmediatamente
plaguicidas, organoclora-dos		laboratorio	refrigerar	7 días	extraer o añadir el disolvente inmediatamente después del muestreo

TABLA 2.: Condiciones de conservación del agua subterránea

Determinación	Frasco de muestra	Lugar de medida	Método de conservación	Tiempo de conservación máx.	Observaciones
plaguicidas, organofosforados	G(o)	laboratorio	refrigerar	24 h	extraer o añadir el disolvente inmediatamente después del muestreo
pH	PE,G	in situ laboratorio	transportar con refrigeración	6 h	determinar cuanto antes
hidrocarburos aromáticos policíclicos	G (topacio)	laboratorio	refrigerar, en oscuridad *	24 h	determinar cuanto antes
selenio	G,BG	laboratorio	añadir NaOH hasta pH≥11	algunos meses	
silicatos, disueltos	PE	laboratorio	filtrar y ac. hasta pH<2 con H ₂ SO ₄ , refrigerar	24 h	
silicio, total	PE	laboratorio	ac. con H ₂ SO ₄ hasta pH<2, refrigerar	algunos meses	
nitógeno, amonio	PE,G	laboratorio	ac. con H ₂ SO ₄ hasta pH<2, refrigerar	24 h	
nitrógeno, Kjeldahl	PE,G	laboratorio	ac. con H ₂ SO ₄ hasta pH>2, refrigerar	48 h	
nitrógeno, nitrato	PE,G	laboratorio	refrigerar	24 h	
nitrógeno, nitrito	PE,G	laboratorio	refrigerar	cuanto antes	
sulfato	PE,G	laboratorio	refrigerar	7 días	en agua residual puede formar H ₂ S
sulfuro, total	PE,G	laboratorio	añadir 2 ml de acetato de cinc y algunas gotas de dis. Na ₂ CO ₃ (c=1mol/l) por litro	48 h	
sulfuro, disuelto	PE,G	laboratorio	filtrar in situ, conservar filtrado como "sulfuro total"	48 h	
sulfito	PE,G	laboratorio	añadir in situ 1 ml de EDTA 2.5%(m/m) por 100ml muestra	7 días	
turbidez	PE,G	laboratorio			determinar preferentemente in situ

TABLA 2: Condiciones de conservación del agua subterránea

Determinación	Frasco de muestra	Lugar de medida	Método de conservación	Tiempo de conservación máx.	Observaciones
grasas, hidrocarburos del aceite	G(o)	laboratorio	ac. con HCl hasta pH<2, extraer directamente si es posible	24 h	es preferible extraer o añadir el disolvente inmediatamente
metales pesados	PE, BG	ver aluminio			
oxígeno, disuelto	PE, G recipientes especiales	in situ laboratorio	enlazar el oxígeno in situ y mantener en oscuridad	4 días	

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y DEL PESO SECO EN MUESTRAS DE SUELLO

Julio, 1.998

1. PRINCIPIO

Este método puede ser aplicado a todo tipo de muestras de suelo. Se especifican diferentes procedimientos para muestras que han sido previamente secadas al aire y para las que no hayan sido tratadas, conservando su humedad de campo.

Una alícuota de suelo se seca a 105°C, hasta pesada constante⁶. La diferencia de peso del suelo antes y después de ser secado es la medida del contenido de humedad, y por tanto, de la materia seca.

2. MATERIAL Y APARATOS

- 2.1** Estufa de ventilación forzada, ajustable a una temperatura de 105°C, con un intervalo de variación máximo de 5°C⁷.
- 2.2** Balanza, capaz de apreciar la milésima de gramo.
- 2.3** Desecador, con un agente desecante activo, tal como gel de sílice.
- 2.4** Pesasustancias con tapa, de 100 ml de capacidad para suelo sin tratar y de 25-100 ml para suelo secado al aire.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Procedimiento para muestra seca al aire

Secar un pesasustancia con su tapa a 105°C y dejarlo enfriar tapado en un desecador durante al menos 45 min. Determinar la masa (m_0) del pesasustancia tapado, con una precisión de 1 mg.

Transferir 10-15 g de suelo seco al aire al pesasustancia. Determinar la masa del suelo y el pesasustancia tapado, con una precisión de 1 mg (m_1).

Secar el suelo en una estufa de secado a 105°C, hasta alcanzar pesada constante. Secar la tapa al mismo tiempo.

Enfriar el pesasustancia con la tapa puesta en un desecador durante al menos 45 min. Sacarlo del desecador y pesarlo inmediatamente (m_2).

⁶Se considera pesada constante cuando en el proceso de secado la masa de dos pesadas consecutivas con un intervalo de tiempo de al menos 4 horas, difiere en menos del 0,1%

⁷Deben tomarse medidas especiales con las muestras de suelo contaminado, evitando el contacto directo con la piel y evacuando el aire al efectuar el secado.

3.2 Procedimiento para muestra sin tratar

Extender la muestra de suelo sobre una superficie limpia que no absorba humedad, y mezclarlo bien. Eliminar las piedras y el material vegetal (raíces, ramas, etc.)⁸ de tamaño superior a 2 mm.

Secar un pesasustancias con su tapa a 105°C y dejarlo enfriar con la tapa puesta en un desecador durante al menos 45 minutos. Determinar por pesada la masa m_0 del pesasustancias cerrado, con una precisión de centésima de gramo.

Tomar en el pesasustancias una cantidad de suelo de 30 a 40 g y determinar por pesada la masa del suelo sin tratar más el pesasustancias (m_1), con una precisión de centésima de gramo.

Secar el suelo en la estufa a 105°C, hasta pesada constante. Secar la tapa simultáneamente. Generalmente un tiempo de secado de 16 horas es suficiente. Enfriar el pesasustancias tapado en un desecador, durante al menos 45 minutos. Determinar por pesada la masa del pesasustancias cerrado con el suelo seco (m_2) con precisión de centésima de gramo, inmediatamente después de haberlo sacado del desecador.

4. CÁLCULOS

El contenido en humedad (h) en base a suelo seco se calcula por medio de la siguiente expresión⁹:

$$h = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\%$$

La materia seca (ms) en base al suelo sin tratar se calcula a través de la fórmula:

$$ms = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\%$$

donde:

m_0 masa del pesasustancias con la tapa, en g.

m_1 masa del pesasustancias con la tapa y el suelo seco al aire o sin tratar, en g.

m_2 masa del pesasustancias con la tapa y el suelo seco, en g.

4.1 Bibliografía

- **ISO 11465.** Soil quality. Determination of dry matter and water content on a mass basis. Gravimetric method.
- **NEN 5747** Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van veldvochtige grond.
Suelo. Determinación del contenido de humedad y peso seco en suelos húmedos.

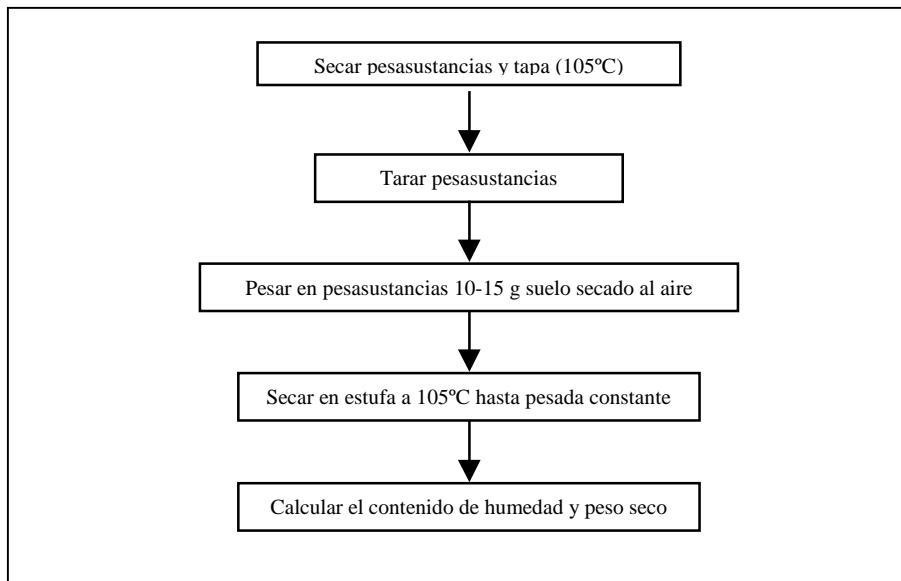
⁸Cuando han de determinarse microcontaminantes orgánicos en la muestra de suelo, no se deben eliminar las piedras y material vegetal de tamaño superior a 2 mm.

⁹La pérdida de peso en la desecación puede ser debida, además de a la evaporación del agua, a la descomposición o a la volatilización de algunas sustancias a la temperatura de secado.

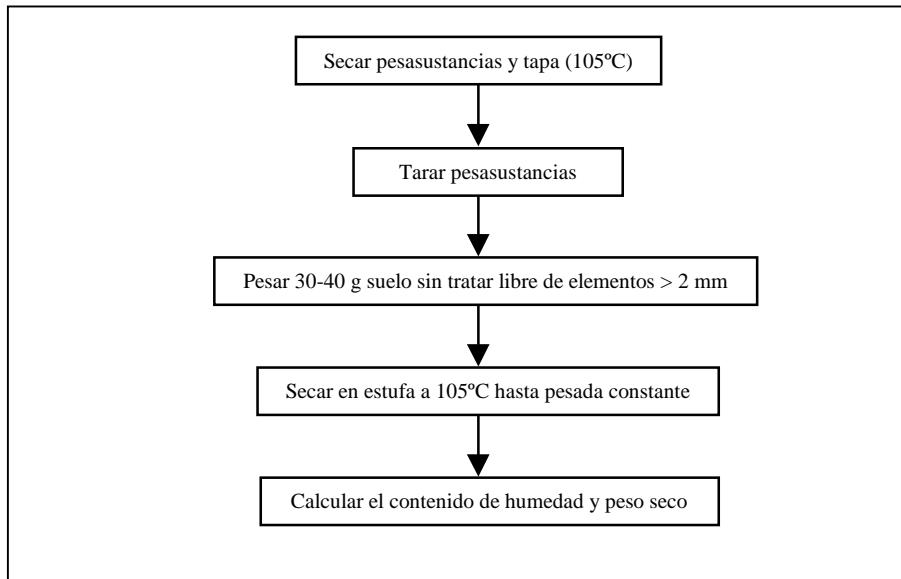
- **NEN 5748 Bodem.** Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van luchtdroge grond.
Suelo. Determinación del contenido de humedad y peso seco en muestras de suelo secadas al aire.

5. ESQUEMA

a. Procedimiento para muestra seca al aire



b. Procedimiento para muestras sin tratar



Esquema del procedimiento de determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL pH EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PRINCIPIO

Este procedimiento describe la determinación rutinaria del pH con un electrodo de vidrio en una suspensión 1:5 (V/V)¹⁰ de suelo en agua destilada (pH-H₂O) o en una disolución de cloruro potásico (pH-KCl) o de cloruro cálcico (pH-CaCl₂).

El procedimiento consiste en medir el potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo. Dicho potencial eléctrico es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de muestras de suelo preparadas según el método «Acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis físico-químico».

2. MATERIAL Y APARATOS

- 2.1** Agitador magnético o de vaivén
- 2.2** pH-metro con electrodo combinado de vidrio, ajuste de pendiente y control de temperatura.
- 2.3** Frascos de plástico o vidrio de 50 ml, con cierre hermético.
- 2.4** Cuchara calibrada de 5,0 ml. con diámetro nominal de 18 mm y altura nominal 20,5 mm.
- 2.5** Agua con una conductividad no mayor de 2 µS/cm a 25°C y un pH > 5,6.
- 2.6** Cloruro potásico, 1 moldm⁻³. Disolver 74,5 g de KCl en agua destilada y diluir a 1000 ml.
- 2.7** Cloruro cálcico, 0,01 moldm⁻³. Disolver 1,47 g de CaCl₂·2H₂O en agua destilada y diluir a 1000 ml.
- 2.8** Para la calibración del pH-metro, utilizar al menos dos de las siguientes soluciones de calibración¹¹:

¹⁰Se ha elegido la relación suelo/extractante en volumen, para que el procedimiento resulte aplicable a todo tipo de muestras de suelo y puedan tratarse de la misma forma. Si se utilizara una relación m/V, la cantidad pesada de muestra debería adaptarse a los suelos con baja densidad, como los que contienen mucha materia orgánica. Para el propósito de este método, el volumen tomado con una cuchara de medida es suficientemente exacto

¹¹Las soluciones tampón son estables durante un mes, si se almacenan en frascos de polietileno. Pueden utilizarse también soluciones tampón comerciales.

El tetraborato sódico puede perder agua de cristalización cuando se almacena durante largo tiempo.

El biftalato potásico y el fosfato monopotásico han de secarse previamente durante 2 horas a 110-120°C.

2.8.1 Solución tampón de pH 4,00 (20°C). Disolver 10,21 g de biftalato potásico en agua destilada y diluir a 1000 ml.

2.8.2 Solución tampón de pH 7,00 (20°C). Disolver 3,800 g de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) y 3,415 g de fosfato disódico (Na_2HPO_4) en agua destilada y diluir a 1000 ml.

2.8.3 Solución tampón de pH 9,00 (20°C). Disolver 3,80 g de tetraborato sódico decahidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada y diluir a 1000 ml.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Preparación de la suspensión

Tomar con la cuchara una porción representativa de 5 ml de la muestra de laboratorio. Colocar la alícuota en un frasco de 50 ml y añadir 25 ml de agua destilada, solución de cloruro potásico o de cloruro cálcico.

Agitar la suspensión vigorosamente durante 5 min y esperar al menos 2 h, pero no más de 24 h, antes de la medida del pH.

3.2 Calibración del pH-metro

Calibrar el pH-metro según las instrucciones del fabricante, usando las soluciones tampón mencionadas.

3.3 Medida del pH

Medir la temperatura de la suspensión y comprobar que no difiere de la de las soluciones tampón en más de 1°C. Agitar la suspensión intensamente con el fin de que se despegue del fondo el suelo sedimentado. Inmediatamente medir el pH, sin agitar. Tomar la lectura cuando se alcance la estabilidad, con dos cifras decimales¹².

3.4 Repetitividad y reproducibilidad

La repetitividad de la medida de pH en dos suspensiones preparadas separadamente debe satisfacer los siguientes requerimientos:

¹²

- a. En el caso de valores de pH > 10 debe usarse un electrodo específicamente diseñado para este rango.
- b. El riesgo de disminución de la eficacia por rotura o contaminación de los electrodos es mayor cuando se trabaja con suspensiones de suelo.
- c. El secado puede influir en el pH del suelo. En algunas muestras, particularmente si contienen sulfuros, el secado puede bajar el pH sustancialmente.
- d. En la mayoría de los suelos el equilibrio se alcanza en 2 h. Esto dependerá de:
 1. el pH (a pH alto es más difícil de alcanzar el equilibrio);
 2. la calidad del electrodo (se recomienda utilizar electrodos especiales para líquidos viscosos);
 3. el medio en el que se mide (en cloruro potásico o cálcico el equilibrio se alcanza antes que en agua);
 4. las diferencias de pH entre las muestras de una serie;
 5. la agitación previa a la lectura favorece la estabilidad de la medida.
- e. El criterio de equilibrio que puede considerarse en un $\Delta\text{pH} < 0,02$ en 5 segundos.
- f. En muestras con alto contenido en materia orgánica (suelos de turba y similares) puede haber un efecto de suspensión. En suelos calizos es frecuente que la suspensión absorba anhídrido carbónico. En estos casos será aún más difícil alcanzar el equilibrio.
- g. La agitación mecánica antes de la medida ayuda a conseguir lecturas estables en tiempos más cortos.

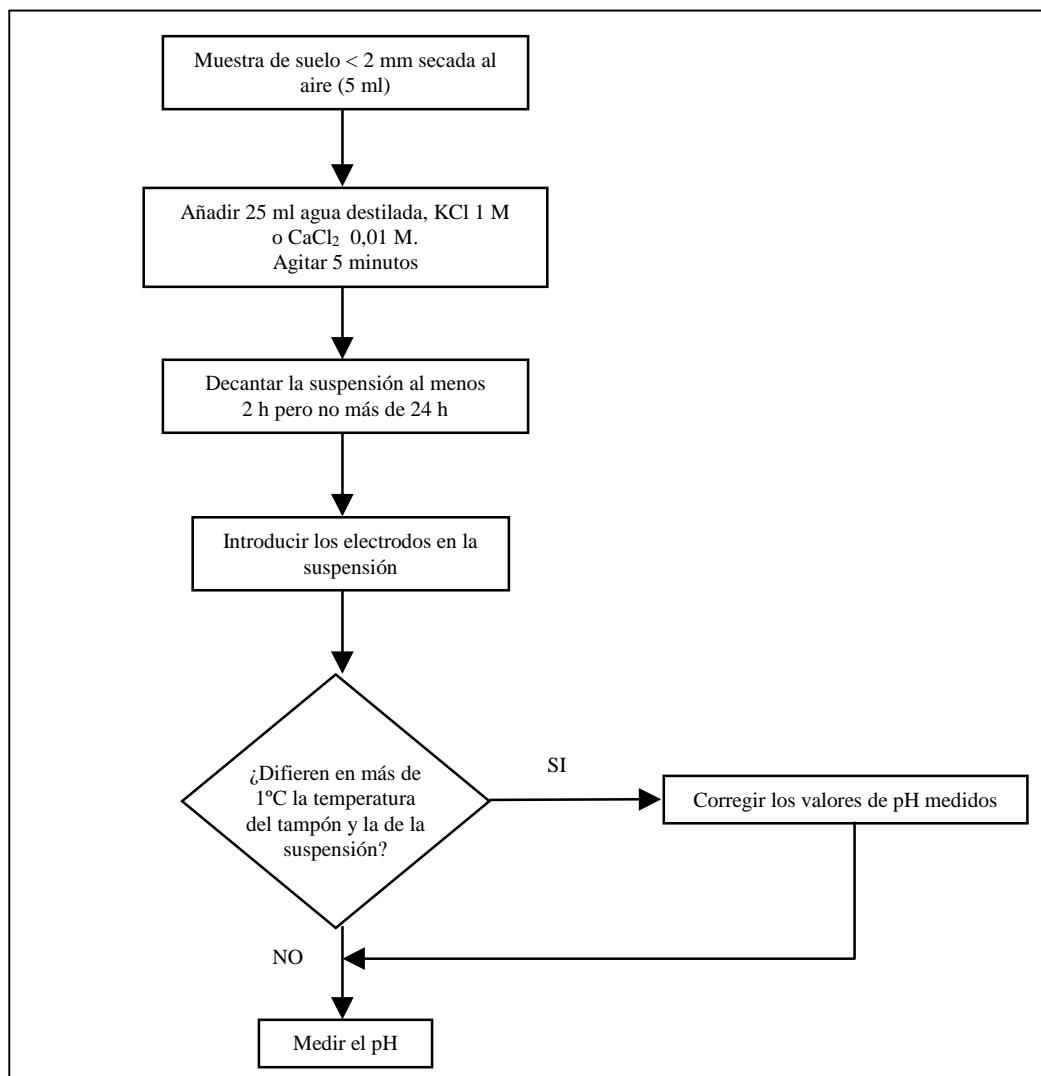
Tabla 1. Repetitividad

Rango de pH	Variación aceptable
pH ≤ 7,00	0,15
7,00 < pH < 7,50	0,20
7,50 ≤ pH < 8,00	0,30
pH > 8,00	0,40

3.5 Referencias

- **NEN 5750.** Bodem. Bepaling van pH in grondmonsters. Suelo. Determinación del pH en muestras de suelo.
- **ISO 10390.** Soil quality. Determination of pH.
- pH, Métodos Oficiales de Análisis. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación (1986).

4. ESQUEMA



Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PRINCIPIO

En el presente método se describe la determinación del contenido en carbono orgánico del suelo, por oxidación con dicromato en presencia de ácido sulfúrico. El exceso de oxidante se valora con sulfato ferroso amónico y la cantidad de carbono oxidado se calcula a partir de la cantidad de dicromato reducido. De este dato se deduce la materia orgánica **oxidable**.

La presencia de otras sustancias oxidables o reducibles en el suelo puede interferir con la determinación de materia orgánica. Por ejemplo, la presencia de cloruros (más del 1%) hace imprescindible la adición de sulfato de plata al ácido sulfúrico. Este no es el caso de la mayoría de los suelos de la Comunidad Autónoma Vasca.

2. MATERIAL Y APARATOS

2.1 Matraces erlenmeyer de 500 ml.

2.2 Agitador magnético y bureta o valorador automático.

3. REACTIVOS

3.1 Dicromato potásico 1N. Disolver 49,05 g de Cr₂O₇K₂ en agua y enrasar a un litro¹³.

3.2 Ácido sulfúrico concentrado 96%¹⁴.

3.3 Ácido fosfórico concentrado 85%

3.4 Difenilamina en solución sulfúrica. Disolver 0,5 g de difenilamina en 20 ml de agua y añadir 100 ml de ácido sulfúrico concentrado. Si se dispone de valorador automático no se precisa este indicador.

3.5 Sulfato ferroso amónico (Sal de Möhr) 0,5N. Disolver 196,1 g de (SO₄)₂Fe(NH₄)₂·6H₂O en 800 ml de agua destilada que contenga 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, diluyendo con agua hasta un litro. Normalizar esta solución cada vez que se emplee, valorándola con 10 ml de solución de dicromato potásico 1N, siguiendo el mismo procedimiento que se describe para las muestras.

¹³ Pueden utilizarse las soluciones disponibles comercialmente

¹⁴ En caso de que los suelos contengan >1% de cloruros, habrá que añadir 25 g de AgSO₄ por litro

4. PROCEDIMIENTO

Pesar entre 0,2 y 1 g de muestra de suelo secado, triturado y tamizado a 250 µm, dependiendo del contenido en materia orgánica estimado en función de su aspecto (si tiene mucha materia orgánica, se ha de pesar una cantidad pequeña de suelo, y viceversa). Se añaden 10 ml de solución de dicromato potásico 1N, imprimiendo un movimiento de giro al matraz para asegurar una mezcla íntima con el suelo.

Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, lentamente y agitando, para que la efervescencia no sea violenta. Se deja la mezcla en reposo durante 30 min. A continuación se para la reacción añadiendo sobre la mezcla 200 ml de agua destilada y posteriormente 10 ml de ácido fosfórico concentrado. Se valora potenciométricamente con un valorador automático.

Si no se dispone de valorador automático, se añaden 4 ó 5 gotas del indicador y se valora con la sal de Möhr. La coloración vira del rojo burdeos a verde brillante, pasando por tonos azul violáceos¹⁵.

5. CÁLCULOS

El contenido en materia orgánica, expresado en porcentaje sobre muestra seca, se calcula mediante la fórmula:

$$M.O. = \frac{0,003 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot (m - m')}{P} \%$$

donde:

m miliequivalentes de dicromato potásico añadidos (10 ml x 1N)

m' miliequivalentes de sal de Möhr consumidos

P peso de la muestra seca, en g

k₁ 1,72 (constante correspondiente al contenido medio de carbono en la materia orgánica)

k₂ 1,29¹⁶ (constante correspondiente a la recuperación asignada al método de oxidación utilizado para la oxidación en frío con dicromato potásico).

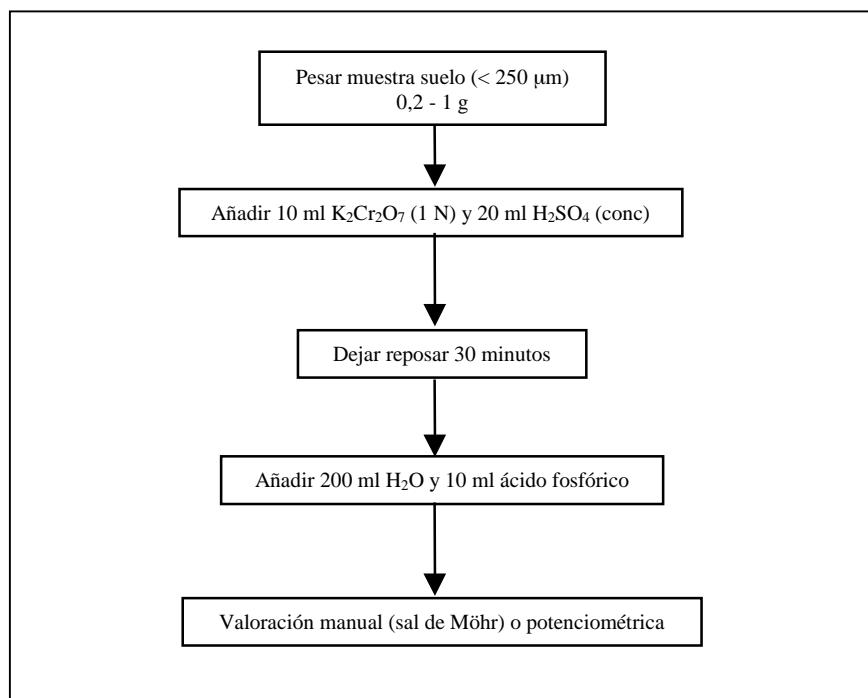
6. REFERENCIAS

- Métodos Oficiales de Análisis. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación (1986).
- Técnicas y Experimentos de Edafología. Jaime Porta Casanellas (1986). Col. Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya.
- Nelson, D.W.; Sommers, L.E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. En Page, A.L. (ed), Methods of soil analysis, part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd Edition. Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- ISO 10694. Soil Quality. Determination of organic and total carbon after dry combustion

¹⁵ Cuando se reduce más del 80% del dicromato potásico, la determinación debe repetirse con muestra de suelo más pequeña.

¹⁶ El hecho de que la oxidación se haga en frío supone que la oxidación no es tan completa como si se hiciera en caliente o incluso a reflujo.

7. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARCILLA EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PRINCIPIO

Este procedimiento describe un método para la determinación del contenido de arcilla en muestras de suelo, después de eliminar la materia orgánica y los carbonatos.

El suelo se trata con peróxido de hidrógeno para oxidar la materia orgánica. A continuación, los carbonatos se eliminan con ácido clorhídrico. Se añade una solución peptizante (pirofosfato sódico) a la suspensión de la muestra en una probeta y se pipetea una alícuota a la profundidad calculada mediante la Ley de Stokes. La suspensión pipeteada se evapora, se seca y se pesa.

2. APARATOS

- 2.1** Balanza analítica, con una precisión de 1 mg.
- 2.2** Pipeta especial, calibrada para un volumen de 20 ml, situada en su soporte (fig. 5.1).
- 2.3** Conductímetro.
- 2.4** Estufa de secado, termostatizada, con ventilación forzada y capaz de mantener una temperatura de $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- 2.5** Baño María.
- 2.6** Trompa de agua o aspiradores de pipetas.
- 2.7** Sifón.
- 2.8** Termómetro (precisión $0,5^{\circ}\text{C}$).
- 2.9** Vaso de 800 ml aprox., de forma alta.
- 2.10** Probeta de 25 ml.
- 2.11** Probeta de 1000 ml sin pico.
- 2.12** Cápsulas de porcelana de 100-150 ml.
- 2.13** Desecador.
- 2.14** Botella de polietileno de 1000 ml con tapón de rosca y enrases a 200 y 800 ml.

3. REACTIVOS

- 3.1** **Peróxido de hidrógeno**, H_2O_2 , 30%.
- 3.2** **Cloruro cálcico**, solución 1 mol/l. Disolver 111 g de cloruro de calcio, CaCl_2 , en agua y enrasar a 1000 ml.
- 3.3** **Ácido clorhídrico**, solución 1 mol/l. Disolver 83,3 ml de ácido clorhídrico concentrado, HCl ($\rho=1,19 \text{ g/cm}^3$) en agua, enrascando a 1000 ml.
- 3.4** **Sodio pirofosfato**, solución 0,06 mol/l. Disolver 26,77 g de sodio pirofosfato decahidrato, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, en agua enrascando a 1000 ml¹⁷.

¹⁷ Pueden utilizarse otras soluciones de peptización, como hexametafosfato sódico, cuando esté probado que se consiguen resultados comparables.

4. PROCEDIMIENTO

Eliminar la materia orgánica y los carbonatos de acuerdo con los procedimientos 4.1 y 4.2. Determinar el contenido en arcilla según 4.3.

4.1 Oxidación de la materia orgánica

Pesar entre 19,00 y 21,00 g de la muestra seca al aire (38,00 a 42,00 g de las muestras con un contenido estimado de arcilla inferior al 8%) en un vaso de 800 ml.

Colocar el vaso con la muestra con contenido de materia orgánica inferior al 20% en un baño María sin calentar (2.5) y añadir, a intervalos de 2 h, porciones de 25 ml de peróxido de hidrógeno hasta un volumen total de 100 ml. Dejar el vaso durante 12 h y llevar el volumen hasta aproximadamente 150 ml con agua destilada. Calentar para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno en un baño María.

Oxidar las muestras con contenido de materia orgánica alto (más del 20%) mediante adición de porciones repetidas de 5 ml de peróxido de hidrógeno, calentando cuidadosamente, continuando hasta que desaparezca el color marrón o negro de la suspensión.

Interrumpir la calefacción si se forma abundante espuma o impedir su presencia con antiespumantes (acetona, alcohol, octanol, etc.).

Arrastrar las partículas de suelo que se adhieran a las paredes del vaso y añadir agua hasta unos 150ml. Eliminar por ebullición el exceso de peróxido de hidrógeno en un baño de agua.

4.2 Eliminación de carbonatos

4.2.1 Suelos con contenido de carbonato menor de 2%

Añadir sucesivamente 25 ml de solución de ácido clorhídrico (3.3) y 20 ml de solución de cloruro cálcico (3.2) como coagulante. Llevar a 400 ml aproximadamente con agua.

Hervir durante 15 min. en un baño María, con agitación intermitente. Desprender las partículas de suelos que se adhieran a las paredes del vaso. Llevar a 800 ml aproximadamente con agua y dejarlo sedimentar durante al menos 12 h. Sifonar la solución clara tanto como sea posible, teniendo cuidado de no arrastrar las partículas de arcilla que queden en suspensión. Repetir la operación desde la adición de agua a 800 ml, hasta que la conductividad del líquido sobrenadante sea inferior a 400 mS/m.¹⁸

4.2.2 Suelos con contenido de carbonato mayor de 2%

Añadir un volumen en ml de solución de ácido clorhídrico (3.3) igual a 4 veces el % de carbonato (8 veces cuando se parte de 38-42 g de muestra) y a continuación un exceso de 25 ml. Llevar con agua hasta 400 ml aproximadamente.

Hervir durante 15 min en un baño María con agitación intermitente. Desprender las partículas de suelo que se adhieran a las paredes del vaso. Llevar a 800 ml aproximadamente con agua y dejarlo sedimentar durante al menos 12 h. Sifonar la solución clara tanto como sea posible. Repetir la

¹⁸ En suelos con alto contenido de sales (incluidos los carbonatos) pueden precisarse más de dos lavados. La presencia de iones calcio en la solución produce la coagulación de las partículas de suelo, lo que facilita las posteriores etapas de decantación y lavado.

operación desde la adición de agua a 800 ml, hasta que la conductividad del líquido sobrenadante sea inferior a 400 mS/m.

4.3 Determinación del contenido en arcilla

Transferir cuantitativamente la suspensión de suelo obtenida a una probeta de 1 l. Añadir 50 ml de solución de pirofosfato sódico (3.4)¹⁹ y enrasar a 1 l con agua. Mezclar la suspensión y dejar la probeta en una mesa exenta de vibraciones²⁰, durante al menos 12 h, en una habitación cuya temperatura no varíe más de 3°C durante la sedimentación.

4.3.1 Pipeteo

Medir la temperatura del blanco y leer de la Tabla 1 la profundidad a la que debe pipetearse la fracción de arcilla. Mezclar la suspensión intensamente durante al menos 1 min y poner en marcha el cronómetro. Transcurridas 4 h, pipetear a la profundidad correspondiente una alícuota de la suspensión, y verterla en una cápsula tarada (m).

Las cápsulas han de secarse a 105°C y pesarse después de enfriar durante 45 min en un desecador hasta temperatura ambiente, con una precisión de 0,1 mg (m_1). 30 s antes de pipetear, situar la pipeta encima de la probeta. Introducir la pipeta en la suspensión hasta la profundidad requerida. Abrir la llave de succión en el momento de muestreo y cerrarla en el instante que se llene la pipeta. Subir la pipeta y abrir la llave para que vierta la suspensión sobre la cápsula. Aclarar la pipeta con agua y añadir estas aguas de lavado a la cápsula.

Secar la cápsula con la fracción pipeteada en una estufa de secado a 105°C. Enfriar durante 45 min en un desecador y pesar la cápsula con la suspensión seca (m_2). Cuando el resto seco tiene color oscuro, existen restos de materia orgánica.

4.3.2 Determinación del blanco

Pipetear cinco veces un blanco como se describe en 4.3.1 en cápsula predesecada y tarada. Secar las cápsulas con su contenido en estufa de secado a 105°C hasta pesada constante. Enfriar en desecador y pesar las cápsulas con el blanco seco (m_{b1} a m_{b5}). Calcular la media de los blancos secos evaporados (m_b).

4.3.3 Cálculo del contenido en arcilla

Calcular el porcentaje de arcilla de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% \text{ Arcilla} = \frac{(m_1 - m_2 - m_b) \cdot V_1}{V_2 \cdot m \cdot d_s} \cdot 100\%$$

en donde:

% Arcilla es el porcentaje en peso de la fracción <0,002 mm, sobre suelo seco en estufa.

m_1 es la masa de la cápsula con la fracción seca, en g

m_2 es la masa de la cápsula vacía, en g

m_b es la masa media de los blancos evaporados, en g

¹⁹ La peptización producida por la adición del pirofosfato sódico debe ser completa, ya que en caso contrario las partículas pueden permanecer formando agregados. Una indicación de la incompleta peptización es la formación de capas en la suspensión.

²⁰ No deben observarse ondas en la superficie del líquido.

V_1 es el volumen de la suspensión en la probeta, en ml (1000)
 V_2 es el volumen de la pipeta, en g
 m es la masa del suelo tomado, en g
 d_s es el contenido en materia seca de la muestra de suelo, en Kg/Kg.

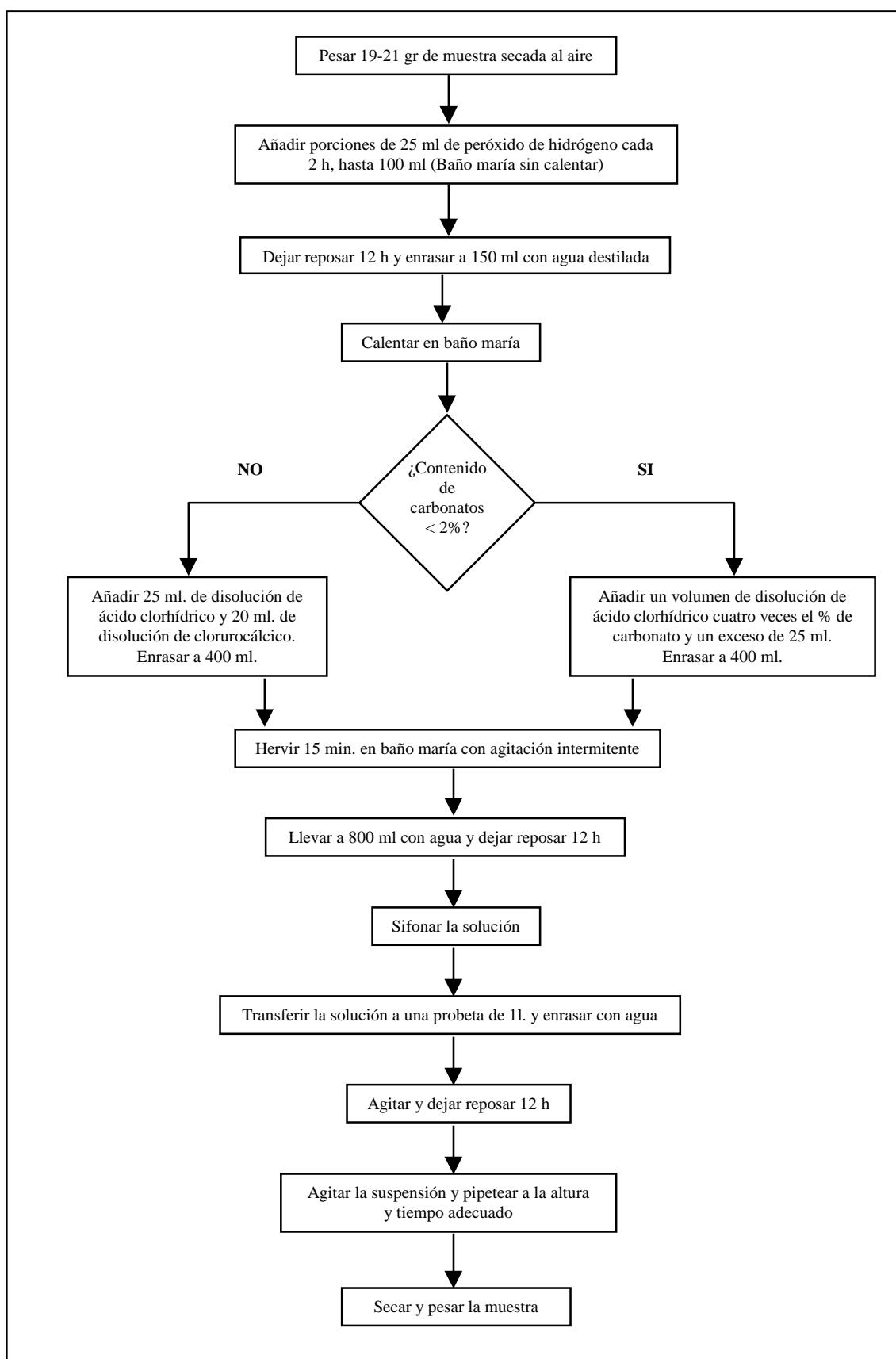
5. BIBLIOGRAFÍA

- **ISO/DIS 11277.** Soil quality. Determination of particle size distribution in mineral soil material. Method by sieving and sedimentation.
- **NEN 5753.** Bodem. Bepaling van de korrelgrotteverdeling met behulp van zeef en pipet. Suelo. Determinación de la distribución granulométrica por tamizado y sedimentación.
- Textura (método de la pipeta). «Métodos oficiales de análisis». Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1986).
- Granular composition. «Soil and plant analysis; a series of syllaby». Wageningen Agricultural University (1989).
- Particle size analysis. «Procedures for soil analysis». International soil Reference and Information Centre (1989).
- Particle size distribution. Comunication personal del Dr. V. Houba (Wageningen Agricultural University) (1994).

Tabla 1. Profundidad de pipeteo para la fracción < 2 μm

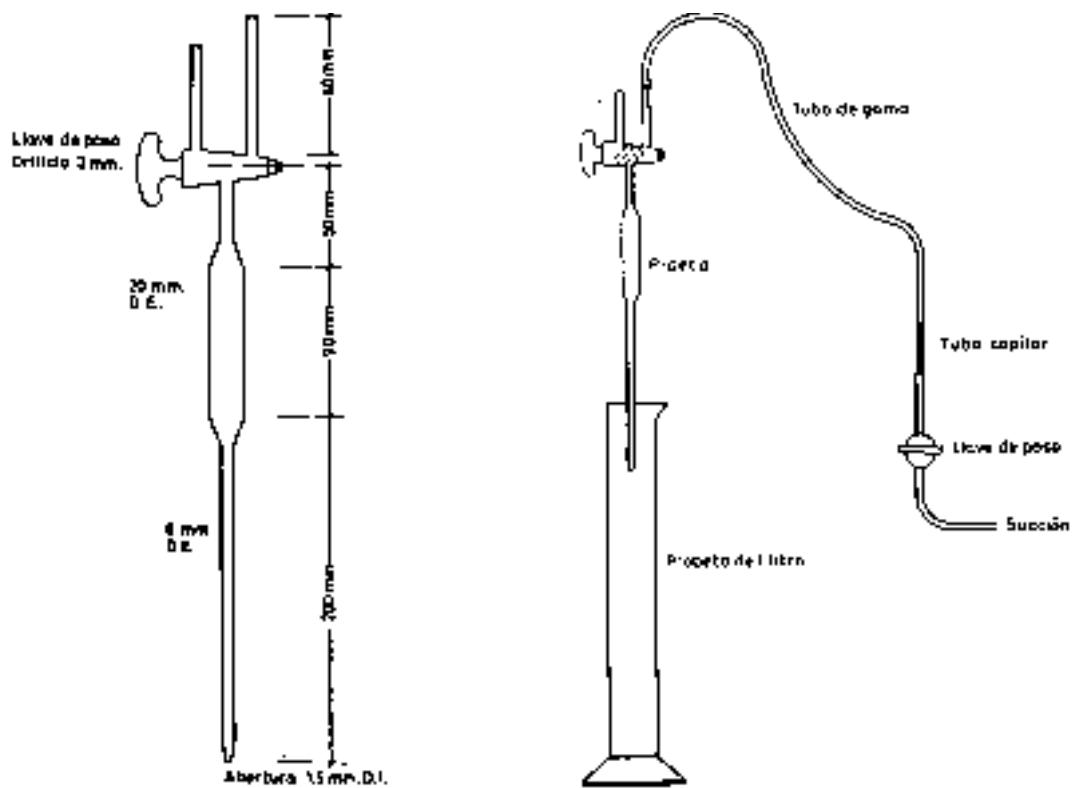
Temperatura de la suspensión (°C)	Profundidad de pipeteo (cm)
15,0	4,4
15,5	4,5
16,0	4,5
16,5	4,6
17,0	4,6
17,5	4,7
18,0	4,8
18,5	4,8
19,0	4,9
19,5	5,0
20,0	5,0
20,5	5,1
21,0	5,1
21,5	5,2
22,0	5,3
22,5	5,3
23,0	5,4
23,5	5,4
24,0	5,5
24,5	5,6
25,0	5,6

6. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación del contenido de arcilla en muestras de suelo

Figura 1. Figura de la norma de determinación de arcilla en muestras de suelo.



Calidad del suelo

EXTRACCIÓN DE METALES TRAZA SOLUBLES EN AGUA REGIA EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este método describe la extracción con agua regia de metales traza en muestras de suelo preparadas de acuerdo al procedimiento *Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico-químico* y con un contenido de materia orgánica inferior al 20% determinado siguiendo el procedimiento *Calidad del suelo. Determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo*. Los suelos con un contenido de materia orgánica superior al 20% requerirán un tratamiento adicional con ácido nítrico.

La disolución obtenida por aplicación de este método es adecuada para la determinación de metales traza por espectrometría de absorción atómica. Cuando las concentraciones en el extracto sean elevadas deben esperarse importantes interferencias espectrales y un aumento del ruido de fondo.

2. PRINCIPIO

La muestra de suelo seco es extraída con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico durante 16 h a temperatura ambiente seguido de 2 h bullendo a reflujo. El extracto así obtenido puede ser analizado de acuerdo al procedimiento *Calidad del suelo. Determinación del contenido de metales por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama*.

3. REACTIVOS

3.1 General

Todos los reactivos utilizados deberán ser de calidad analítica. Su pureza será comprobada mediante la realización de un blanco de reactivos.

3.2 Agua

Utilizar, durante toda la serie de determinaciones, el mismo lote de agua desionizada. Es imprescindible la realización de ensayos blanco.

3.3 Ácido clorhídrico, C(HCl) = 12 mol/l, $\rho \approx 1,19$ g/ml

3.4 Ácido nítrico, C(HNO₃) = 15,8 mol/l, $\rho \approx 1,42$ g/ml

3.5 Ácido nítrico, C(HNO₃) = 0,5 mol/l.

Diluir 32 ml de ácido nítrico (3.4) con agua (3.2) enrasando a 1 l.

4. INSTRUMENTAL

Nota. Todo el material de vidrio debe sumergirse en ácido nítrico templado (3.5) durante al menos 6 h, tras lo cual será enjuagado con agua (3.2)

4.1 Molino

Un molino capaz de moler suelos, fangos y sedimentos secos hasta un tamaño de partícula inferior a 150 µm sin contaminar la muestra con ninguno de los elementos a determinar.

Nota. Es muy importante que el molino no produzca contaminación, lo mismo que la limpieza entre muestra y muestra para eliminar el posible efecto memoria. Los molinos de ágata y óxido de zirconio se consideran adecuados.

4.2 Tamiz, de apertura de malla de 0,150 mm

4.3 Desecador

4.4 Balón de reacción, de 250 ml

4.5 Condensador, con juntas cónicas de vidrio esmerilado

Nota. Son adecuados los condensadores de longitud aproximada a 340 mm.

4.6 Accesorio de absorción, necesario únicamente para la determinación de mercurio.

4.7 Cuentas de vidrio, con diámetro de 2 mm ó 3 mm.

4.8 Placa calefactora, capaz de calentar el contenido del balón de reacción a temperatura de reflujo.

4.9 Embudo, diámetro aproximado de 110 cm

4.10 Matraz aforado, de 100 ml

4.11 Papel de filtro, por ejemplo Whatman 40, MN 640 m ó 589/2 Schleicher & Schüll

5. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE ANÁLISIS

Preparar una muestra representativa de aproximadamente 20 g del suelo seco al aire según el procedimiento *Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico-químico* y molido y tamizado a 150 µm. Utilizar una porción de esta submuestra para determinar el contenido de humedad según *Calidad del suelo. Determinación del contenido de humedad y del peso seco de muestras de suelo*.

6. PROCEDIMIENTO

Pesar aproximadamente 3 g de la submuestra de suelo con una precisión de 0,001 g, en el balón de reacción de 250 ml (4.4). Humedecer el suelo con 0,5-1 ml de agua (3.2) y añadir agitando, 21 ml de ácido clorhídrico (3.3) seguido de 7 ml de ácido nítrico (3.4), gota a gota si es necesario para evitar la producción de espuma. Añadir 15 ml de ácido nítrico (3.5) al balón de reacción (4.4), conectar el accesorio de absorción (4.6) y el condensador (4.5) con el balón de reacción, y dejar en reposo durante 16 h.

Nota. La cantidad de agua regia añadida es suficiente únicamente para la oxidación de 0,5 g de carbono orgánico. Si en la submuestra de 3 g hubiera una cantidad superior habría que proceder de la siguiente manera: dejar que finalice la primera reacción con agua regia, añadir entonces 1 ml de ácido nítrico (3.4) por cada 0,1 g de carbono orgánico por encima de 0,5 g. Bajo ninguna circunstancia añadir más de 10 ml. Dejar que la reacción finalice antes de continuar con el procedimiento.

Aumentar lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta condiciones de reflujo y mantenerla durante 2 h asegurándose que la zona de condensación no supone más de 1/3 de la altura del condensador. Una vez transcurridas las 2 h, dejar enfriar la muestra. Añadir el contenido del accesorio de absorción al balón de reacción, a través del condensador, enjuagando ambos, accesorio y condensador, con 10 ml de ácido nítrico (3.5).

Dejar reposar el contenido del balón de reacción. Decantar el extracto sobrenadante sobre papel de filtro (4.11), recoger el filtrado en un matraz aforado de 100 ml. Hacer pasar a través del papel de filtro la totalidad del extracto y lavar el residuo insoluble con el mínimo volumen de ácido nítrico.

El extracto preparado de esta manera es adecuado para la determinación de metales mediante los métodos apropiados.

7. INFORME

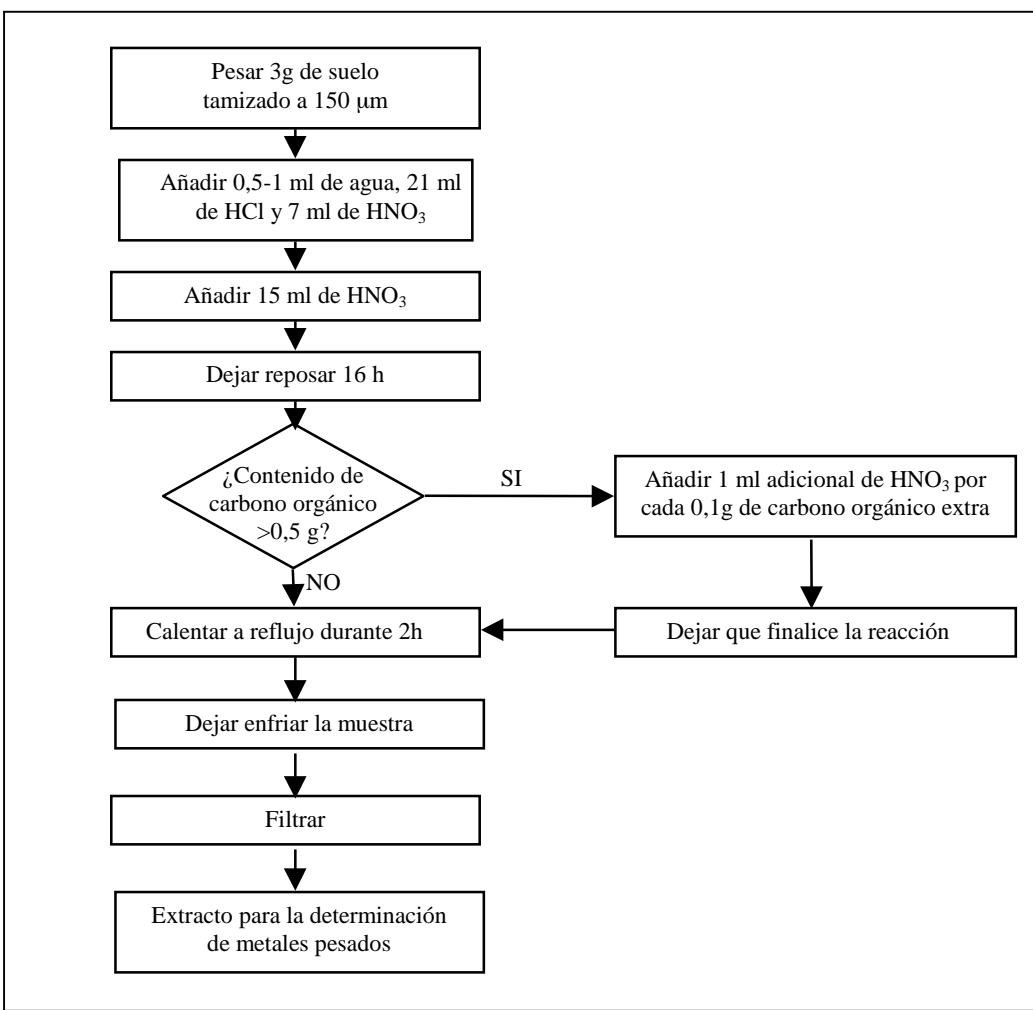
El informe debe contener al menos la siguiente información:

- a. una referencia a esta norma;
- b. identificación de la muestra;
- c. cualquier detalle no especificado en el método que haya podido influenciar los resultados.

8. BIBLIOGRAFÍA

- **ISO 11466** Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- **ISO/CD 11047** Soil quality. Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc. Flame and eletrothermal absorption spectrophotometric methods.
- *Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico-químico.* Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo.
- *Calidad del suelo. Determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo.* Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo.
- Houba, J.V.G., Chardon, W.J. y Roelse, K. (1993): *Influence of grinding of soil on apparent chemical composition-Commun. Soil Sci. Plan Anal.* 24 (13 & 14), 1591-1602.

9. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de extracción de metales pesados de muestras de suelo con agua regia

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Julio, 1.998

1. GENERALIDADES

1.1 Ámbito de aplicación

Esta norma desarrolla dos métodos para la determinación de metales pesados extraíbles con agua regia por espectrometría de absorción atómica en suelos y en materiales relacionados. Esta norma es de aplicación a cadmio, cobalto, cobre, cromo, manganeso, níquel, plomo y zinc. Los dos métodos se describen en secciones separadas:

SECCIÓN 2: Método A - Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama.

SECCIÓN 3: Método B - Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica sin llama.

El método A es aplicable al análisis de suelos y materiales relacionados cuando el contenido en el metal pesado a determinar supera un límite preestablecido, siendo el método B aplicable cuando la concentración de metal se sitúa por debajo de este límite. En la Tabla 1 aparecen los límites de aplicación de los métodos A y B para los diferentes metales pesados.

Tabla 1. Límites de aplicación del método A y el método B para los metales pesados para los que es válida esta norma.

Metal pesado	Límite de aplicación de método (mg/kg peso seco)	
	método A	método B
Cadmio	> 2	< 2
Cobalto	> 12	< 12
Cobre	> 5	< 5
Cromo	> 12	< 12
Manganeso	> 2	< 2
Níquel	> 12	< 12
Plomo	> 15	< 15
Zinc	> 2	< 2

1.2 Referencias normativas

Para la aplicación de esta norma se requiere la utilización de los siguientes procedimientos (descritos en esta guía).

- Calidad del suelo. Toma de muestras, preservación y transporte de muestras de suelo para la determinación de compuestos inorgánicos, metales, compuestos orgánicos semivolátiles y propiedades físico-químicas.
- Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis físico-químico.
- Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia.

2. MÉTODO A - DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA

2.1 Principio

Este método se basa en la medida por espectrometría de absorción atómica con llama del contenido de los metales a los que se aplica la norma. En la Tabla 2 aparecen los parámetros instrumentales que se requieren para la aplicación de la norma.

Tabla 2. Parámetros instrumentales

Metal	Lámparas	Longitud de onda (nm)	Llama	Corrección de fondo
Cadmio	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	228,8	Oxidante aire/acetileno	Deuterio
Cobalto	Cátodo hueco	240,7	Oxidante aire/acetileno	Deuterio
Cobre	Cátodo hueco	324,8	Oxidante aire/acetileno	
Cromo	Cátodo hueco	357,9	Reductora aire/acetileno Oxido nitroso/acetileno	
Manganeso	Cátodo hueco	279,5	Oxidante aire/acetileno Oxido nitroso/acetileno	Deuterio
Níquel	Cátodo hueco	232,0 352,2	Oxidante aire/acetileno	Deuterio
Plomo	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	217,0	Oxidante aire/acetileno	Deuterio
Zinc	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	213,9	Oxidante aire/acetileno	

2.2 Reactivos

Todos los reactivos utilizados deben ser de grado analítico. Usar agua desionizada o destilada en un aparato fabricado exclusivamente de vidrio. El contenido en metales pesados del agua utilizada tanto para los blancos como para la preparación de reactivos y disoluciones estándar debe ser despreciable en comparación con la concentración más baja que se vaya a determinar en las muestras.

2.2.1 Ácido clorhídrico, 37%; $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$

Debe utilizarse, durante todo el proceso, el mismo lote de ácido clorhídrico.

2.2.2 Ácido nítrico, 65%; $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$

Debe utilizarse durante todo el proceso, el mismo lote de ácido nítrico.

2.2.3 Ácido nítrico, diluido 1+1 (exclusivamente para la determinación de cobalto).

Adicionar 250 ml de ácido nítrico ($\rho = 1,42$ g/ml) a 200 ml de agua y enrasar a 500 ml.

2.2.4 Ácido nítrico, diluido 1+3

Adicionar 250 ml de ácido nítrico ($\rho = 1,42$ g/ml) a 500 ml de agua y enrasar a 1000 ml.

2.2.5 Ácido sulfúrico, 98%; $\rho = 1,42$ g/ml

2.2.6 Disolución de cloruro de lantano, 100 g/l

Disolver 100 g de cloruro de lantano (III), $\text{La Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua y enrasar a 1000 ml.

2.2.7 Disolución blanco, calibración

Diluir 21 ml de ácido clorhídrico (2.2.1) y 7 ml de ácido nítrico (2.2.2) hasta 100 ml en agua.

2.2.8 Disoluciones de metales pesados

2.2.8.1 Disolución stock correspondiente a 1000 mg de metal por litro

Para la preparación de las disoluciones stock de **cadmio, cobre, níquel, plomo y zinc**, disolver $1,0000 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$ del elemento a determinar en estado metálico (pureza mínima 99,99%), en un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml tapado, con 40 ml de ácido nítrico diluido 1+3 (2.2.3). Cuando se haya producido la disolución, añadir 100 ml de agua y hervir para eliminar los gases nitrosos, enfriar, transferir el líquido a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua. Esta disolución puede utilizarse durante un año.

Para la preparación de la disolución stock de **cobalto**, disolver $1,0000 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$ de cobalto metálico en un vaso de precipitados de vidrio cubierto de 250 ml, con 10 ml de ácido nítrico diluido 1+1 (2.2.3) y 10 ml de ácido clorhídrico 37% (2.2.1). Cuando se haya disuelto, añadir 100 ml de agua y hervir para eliminar los gases nitrosos, enfriar, transferir el líquido a un matraz aforado y enrasar con agua. Esta disolución puede utilizarse durante un año.

Para la preparación de la disolución stock de **cromo**, disolver $2,8290 \pm 0,0002 \text{ g}$ de dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de alta pureza, secado a 130°C , en un vaso de precipitados cubierto de 400 ml con 40 ml de agua, añadir 5 ml de ácido sulfúrico $\rho = 1,84$ g/ml (2.2.4), enfriar, transferir el líquido a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua. Esta disolución puede utilizarse durante un año.

Para la preparación de la disolución stock de **manganoso** debe purificarse en primer lugar el manganoso metálico para lo cual hay que transferir varios gramos de manganoso electrolítico (pureza mínima 99,9%) a un vaso de precipitados de 250 ml que contenga alrededor de 150 ml de ácido sulfúrico diluido 1+9. Agitar y dejar decantar el manganoso durante varios minutos. Decantar, lavar varias veces con agua y finalmente con acetona. Secar el metal a 105°C durante 2 minutos y enfriar en desecador. Disolver $1,0000 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$ de manganoso metálico purificado (pureza mínima 99,9%) en un vaso de precipitados cubierto de 250 ml con 20 ml de ácido clorhídrico 37% (2.2.1) y 20 ml de ácido nítrico diluido 1+1 (2.2.3). Cuando se haya disuelto, añadir 100 ml y hervir para eliminar los gases nitrosos, enfriar, transferir el líquido a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua. Esta disolución puede utilizarse durante un año.

Notas.

1. Algunos metales, como el cadmio, son altamente tóxicos. Se recomienda por ello, disponer de la información necesaria sobre su toxicidad y tomar todas aquellas medidas que minimicen el contacto.
2. Existen disoluciones stock comerciales de todos los metales a los que se refiere esta norma.

2.2.8.2 Disolución estándar correspondiente a 20 mg de metal pesado por litro

Pipetear 20,00 ml de la disolución stock de 1000 ppm (2.2.8.1) a un matraz aforado de 1000 ml, añadir 20 ml de ácido nítrico diluido 1+3 (2.2.4) y enrasar con agua.

2.3 Instrumental

Instrumental habitual de laboratorio y además,

2.3.1 Espectrómetro de absorción atómica

Equipado con la lámpara, sistema de corrección de fondo y mechero adecuados para la determinación que vaya a llevarse a cabo (Tabla 2). El equipo debe manipularse siempre de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

Notas

1. Es fundamental que se observen estrictamente todas las recomendaciones de seguridad del fabricante cuando se trabaje con llama aire/acetileno o con llama óxido nitroso/acetileno respectivamente.
2. Todo el material de vidrio se debe limpiar con ácido nítrico diluido templado y enjuagar con agua antes de su uso.

2.4 Procedimiento

2.4.1 Muestra de análisis

Las muestras de suelo o materiales relacionados han de extraerse con agua regia de acuerdo al procedimientos «*Calidad del suelo. Extracción de metales solubles magna regia*».

2.4.2 Ensayo blanco, muestra

Llevar a cabo un ensayo blanco simultáneamente a la determinación, de acuerdo al mismo procedimiento, y utilizando las mismas cantidades de todos los reactivos.

2.4.3 Preparación de las disoluciones de calibración

Antes de cada lote de determinaciones preparar, partiendo de la disolución estándar de 20 mg/l (2.2.8.2), al menos cinco disoluciones de calibración que cubran el intervalo de concentraciones que vayan a ser determinadas.

Para **cobalto, cromo, cobre, manganeso, níquel y plomo**, pipetear 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml y 40,00 ml de la disolución estándar de 20 mg/l (2.2.8.2) en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico (2.2.1) y 7 ml de ácido nítrico (2.2.2), enrasar con agua y agitar bien. Para **cromo y manganeso**, cuando se mide con llama aire/acetileno, añadir 10 ml de disolución de cloruro de lantano (2.2.6) antes de enrasar. Estas disoluciones corresponden a concentraciones de metales pesados de 1 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l y 8 mg/l respectivamente.

Para **cadmio** y **zinc**, pipetear 2,00 ml, 4,00 ml, 6,00 ml, 8,00 ml y 10,00 ml de la disolución estándar de 20 mg/l (2.2.8.2) en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico (2.2.1) y 7 ml de ácido nítrico (2.2.1), enrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden a concentraciones de metales pesados de 0,4 mg/l, 0,8 mg/l, 1,2 mg/l, 1,6 mg/l y 2,0 mg/l respectivamente.

Nota. Las disoluciones de calibración pueden conservarse únicamente durante un período de tiempo limitado y deben ser preparados cada mes.

2.4.4 Calibración

Ajustar el instrumental de acuerdo a las instrucciones del fabricante a la longitud de onda recomendada según el metal a analizar (Tabla 2) utilizando el tipo de llama adecuado.

Aspirar la disolución de calibración (2.4.3) y optimizar la aspiración, la altura del mechero y las condiciones de la llama. Ajustar la respuesta del instrumento a absorbancia cero con agua.

Aspirar las disoluciones de calibración (2.4.3) en orden creciente de concentración, y como cero, la solución blanco (2.2.7) después de cada disolución de calibración.

2.4.5 Representación de la gráfica

Representar una gráfica con las concentraciones de metal de las disoluciones de calibración a las que se ha restado las lecturas del blanco en miligramos por litro en abcisas y los correspondientes valores de absorbancia en ordenadas.

2.4.6 Medida de la muestra de análisis

Aspirar la muestra de análisis preparada de acuerdo al procedimiento «*Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia*» y la muestra de ensayo blanco (2.4.2) y medir la absorbancia. Después de cada medida, aspirar agua y reajustar el cero si fuera necesario. Si el contenido en metal de la muestra de análisis excede el intervalo de aplicación representado en la gráfica, la disolución de análisis deber ser diluida.

Nota. Si se debe analizar una muestra de un tipo desconocido, el contenido de metal se determinará mediante el método de adiciones estándar. Si los resultados analíticos obtenidos por aplicación del método de adiciones estándar y los obtenidos por el método de la curva de calibración son comparables, entonces puede aplicarse el método de la curva de calibración.

2.5 Expresión de los resultados

2.5.1 Determinar la concentración de metal

Correspondiente a las absorbancias de la muestra de análisis (2.4.6) y la disolución del ensayo blanco (2.4.2) a través de la gráfica de calibración (ver 2.4.5).

Calcular la concentración del metal correspondiente (w), expresado en miligramos por kilogramo de suelo en peso seco, en la muestra usando la siguiente fórmula

$$w = \frac{\rho_1 - \rho_0}{W} \cdot V$$

donde:

- ρ_1 es la concentración de metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia de la muestra de análisis;
- ρ_0 es la concentración de metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia del blanco;
- V es el volumen, en litros, de la muestra de análisis tomado para la determinación;
- W es el peso de muestra, en kilogramos.

2.6 Interferencias

En la Tabla 4 aparecen los resultados de los estudios de interferencias llevados a cabo por ISO y EPA.

Tabla 4. Interferencias observadas en la medida de los metales considerados

Metal	Interferencias
Cadmio	- se observan interferencias cuando hay elevadas concentraciones de hierro en la muestra. - puede producirse un efecto de sobrecompensación cuando se usa un sistema de corrección de fondo de deuterio.
Cobalto	- no se han observado interferencias.
Cromo	- se observa depresión de la señal cuando se usa una llama aire/acetileno si la muestra contiene altas concentraciones de hierro, aluminio, calcio y magnesio. - estas interferencias se reducen mediante la adición de lantano o utilizando una llama óxido nitroso/acetileno.
Cobre	- no se han observado interferencias.
Manganeso	- se observan interferencias a altas concentraciones de hierro y de silicio. - las interferencias se reducen por adición de lantano o por utilización de llama de óxido nitroso/acetileno.
Níquel	- se observan interferencias a altas concentraciones de hierro.
Plomo	- no se observan interferencias a altas concentraciones de hierro, aluminio, calcio y magnesio en la muestra si se usa corrección de fondo de deuterio.
Zinc	- no se observan interferencias a altas concentraciones de hierro, calcio, magnesio y aluminio en la muestra si se usa corrección de fondo de deuterio.

2.7 Informe

El informe debe contener la siguiente información:

- una referencia a este procedimiento;
- una referencia al método utilizado;
- identificación completa de la muestra;
- los resultados de la determinación;
- cualquier detalle no especificado en esta norma o cualquier factor que puede haber afectado a los resultados.

3. MÉTODO B - DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA SIN LLAMA

3.1 Principio

En espectrometría de absorción atómica electrotérmica se dispersan alícuotas discretas en un tubo de grafito. Por medio de un incremento paulatino de la temperatura se producen los procesos de secado, descomposición térmica de la matriz y disociación térmica en átomos libres. La señal así producida debería tener forma de pico agudo y altura proporcional a la concentración del metal de interés en disolución (bajo determinadas condiciones). Las medidas se realizan a la longitud de onda indicada en la Tabla 2.

3.2 Reactivos

3.2.1 Ácido clorhídrico, ácido nítrico (Ver 2.2)

3.2.2 Disolución blanco, calibración

Diluir 21 ml de ácido clorhídrico (2.2.1) y 7 ml de ácido nítrico (2.2.2) hasta 100 ml con agua.

3.2.3 Disoluciones de metales pesados

3.2.3.1 Disolución stock de metal correspondiente a 1000 mg de metal por litro (Ver 2.2.8.1)

3.2.3.2 Disolución estándar de metal correspondiente a 10 mg de metal por litro

Pipetear 10,00 ml de la disolución stock de metal (2.2.5.1) en un matraz aforado de 1000 ml, añadir 20 ml de ácido nítrico diluido 1+3 (2.2.4), enrasar con agua y mezclar bien.

3.2.3.3 Disolución estándar de metal correspondiente a 0,4 mg de metal por litro

Pipetear 20,00 ml de la disolución estándar de metal de 10 mg/l (3.2.3.2) en un matraz aforado de 500 ml, añadir 10 ml de ácido nítrico diluido 1+3 (2.2.4), enrasar con agua y mezclar bien. Preparar esta disolución el día de su utilización.

3.2.3.4 Disolución estándar de metal correspondiente a 0,02 mg de metal por litro (exclusivamente para cadmio y zinc)

Pipetear 5,00 ml de la disolución estándar de metal de 0,4 mg/l (3.2.3.3) en un matraz aforado de 100 ml, añadir 2 ml de ácido nítrico diluido 1+3 (2.2.1), enrasar con agua y mezclar bien. Preparar esta disolución el día de su utilización.

Nota. Todo el material de vidrio debe limpiarse con ácido nítrico diluido templado y enjuagarse con agua antes de ser utilizado

3.3 Instrumental

Instrumental habitual de laboratorio y además,

3.3.1 Espectrómetro de absorción atómica

Equipado con un atomizador electrotérmico, la lámpara adecuada (Tabla 2) operado según las recomendaciones del fabricante de la lámpara, un aparato de corrección de fondo automático y un lector computerizado o registrador de carro de alta velocidad.

3.3.2 Sistema automático de introducción de la muestra o micropipetas de volúmenes fijos de 5 a 20 μl

3.4 Procedimiento

3.4.1 Muestra de análisis

Las muestras de suelo y materiales relacionados se extraen con agua regia de acuerdo al procedimiento «*Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia*»

3.4.2 Ensayo blanco, muestra

Llevar a cabo un ensayo blanco simultáneamente a la determinación de acuerdo al mismo procedimiento y utilizando las mismas cantidades de todos los reactivos que se usan en la determinación.

3.4.3 Preparación de las disoluciones de calibración

Antes de cada lote de determinaciones de **cadmio** y **zinc** preparar, partiendo de la disolución estándar de 0,02 mg/l (3.2.3.4) al menos cuatro disoluciones de calibración que cubran el intervalo de concentraciones que vayan a ser determinadas.

Pipetear 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml y 30,00 ml de la disolución estándar de 0,02 mg/l (3.2.3.4) en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico 37% y 7ml de ácido nítrico 65% (2.2.2), engrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden a concentraciones de metal de 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,004 mg/l y 0,006 mg/l respectivamente.

Antes de cada lote de determinaciones de **cobalto**, **cromo**, **cobre**, **níquel** y **plomo** preparar, partiendo de la disolución estándar de 0,4 mg/l (3.2.3.3) al menos cuatro disoluciones de calibración que cubran el intervalo de concentraciones que vayan a ser determinadas. Pipetear 5,00 ml, 10,00ml. 20,00 ml y 30,00 ml de la disolución estándar de 0,4 mg/l (3.2.3.4) en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico 37% y 70 ml de ácido nítrico 65% (2.2.2), engrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden a concentraciones de metal de 0.02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,08 mg/l y 0,12 mg/l respectivamente.

Para la preparación de las disoluciones de calibración de **manganoso**, pipetear 1,00 ml, 2,00 ml, 5,00 ml y 7,50 ml de la disolución estándar de manganoso de 0,4 mg/l (3.2.3.3) en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico 37% y 7 ml de ácido nítrico 65% (2.2.2), engrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden a concentraciones de manganoso de 0,004 mg/l, 0,008 mg/l, 0,02 mg/l y 0,03 mg/l respectivamente.

Nota. Las disoluciones de calibración deben prepararse el mismo día en que vayan a ser utilizadas.

3.4.4 Calibración y determinación

Ajustar los parámetros del instrumental y alinear el atomizador electrotérmico de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Es esencial el uso de corrección de fondo.

Seleccionar los parámetros óptimos del atomizador electrotérmico según el tipo particular de atomizador y el tamaño de la muestra (de 5 a 20 μl) tal y como recomienda el fabricante del instrumental o la práctica normal de laboratorio.

Asegurarse de que las temperaturas de las disoluciones muestra (3.4.1) y las disoluciones de calibración se encuentran en un intervalo de 1°C. Hacer el cero instrumental y establecer la línea base. Revisar la estabilidad del cero así como la ausencia de interferencias espectrales en el sistema de atomización haciendo funcionar el programa de precalentamiento del atomizador de grafito. Repetir la operación para asegurar la estabilidad de la línea base.

Inyectar en el atomizador, manualmente o utilizando un automuestreador, un volumen predeterminado (de 5 a 20 μl) de cada una de las disoluciones de análisis (3.4.1). Atomizar y anotar la respuesta instrumental. Dividir las soluciones de análisis en grupos de tres o cuatro con niveles de concentración similar de analito, comenzando con el nivel más bajo.

Nota. La aplicación de los sistemas de corrección de fondo de deuterio es limitada. Si se observan altas señales de fondo, es preferible la aplicación de corrección de fondo Zeeman. Para mejorar la señal del analito con relación a la señal de fondo se recomienda la aplicación de un tubo de grafito con una plataforma pirolítica junto con $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores de matriz y lectura de integración de picos.

3.4.4.1 Medida directa de las disoluciones de calibración y de análisis

Inyectar, utilizando un automuestreador (3.3.2), un volumen fijo y atomizar la disolución blanco (3.2.2), las disoluciones de calibración (3.4.2), el ensayo blanco (3.4.2) y las disoluciones de análisis (3.4.1) en orden creciente de respuesta instrumental. Si la altura o el área del pico de la muestra de análisis excede el de la disolución de calibración más concentrada, entonces deberá utilizarse un volumen de muestra de análisis más pequeño.

Inyectar tres veces cada disolución, y si la reproducibilidad es buena, hacer una media de las lecturas. Controlar los efectos memoria del instrumental, especialmente a altos niveles del analito. Poner a línea base a cero si es necesario.

Nota. Si se debe analizar una muestra de un tipo desconocido, el contenido de metal se determinará mediante el método de adiciones estándar. Si los resultados analíticos obtenidos por aplicación del método de adiciones estándar y los obtenidos por el método de la curva de calibración son comparables, entonces puede aplicarse el método de la curva de calibración.

3.4.5 Representación de la gráfica

Representar una gráfica con las concentraciones de metal de las disoluciones de calibración, incluyendo los blancos, en miligramos por litro en abscisas y los correspondientes valores de altura o área de pico en ordenadas.

3.5 Cálculos

Determinar, con ayuda de la gráfica de calibración obtenida (ver 3.4.5) la concentración de metal correspondiente a las absorbancias de la muestra de análisis (3.4.1) y de la disolución blanco (3.4.2). Calcular el contenido (w) de metal, expresado en miligramos por kilogramo en peso seco, utilizando la siguiente fórmula

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{W} \cdot V$$

donde:

- ρ_1 es la concentración de metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia de la muestra de análisis;
- ρ_2 es la concentración de metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia del blanco;
- V es el volumen, en litros, de la muestra de análisis tomado para el análisis;
- W es el peso en kilogramos de la muestra extraída con agua regia corregido para el contenido de humedad.

3.5.1 Cálculos de acuerdo al método de adiciones estándar

Representar una gráfica con los valores de absorbancia en ordenadas y las concentraciones de metal en abscisas. Calcular el contenido de metal en las muestras de suelo a partir del valor de la intersección negativa con el eje de abcisas, teniendo en cuenta el valor del blanco y todas las diluciones de la muestra. Asegurarse que la cantidad de analito añadida no excede la zona recta de la curva de calibración.

3.5.2 Expresión de los resultados

Los valores deben redondearse a 0,1 mg/kg, sin utilizar más de dos cifras significativas.

3.6 Interferencias

La potencial interferencia de absorción de fondo debida a altas concentraciones de cloruro y sales se eliminan utilizando sistemas de corrección de fondo instrumentales. La señal de fondo se puede reducir con los modificadores de matriz adecuados y aplicando la técnica de plataforma junto con un programa de temperatura cuidadosamente diseñado.

Debido a la alta sensibilidad de la absorción atómica electrotérmica deben tomarse medidas para la limpieza de todo el material de vidrio y evitar la contaminación de la muestra de la disolución muestra, las disoluciones estándar y la disolución de calibración, por materiales extraños y polvo de la atmósfera del laboratorio.

3.7 Informe

El informe debe contener la siguiente información:

- a) una referencia a este procedimiento;
- b) una referencia al método utilizado;

- c) identificación completa de la muestra;
- d) los resultados de la determinación;
- e) cualquier detalle no especificado en esta norma o cualquier factor que puede haber afectado a los resultados.

3.8 Bibliografía

- **ISO/CD 11047-1** Soil quality. Determinatio of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 1: Determinatio of cadmium.
- **ISO/CD 11047-2** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 2: Determination of cobalt.
- **ISO/CD 11047-3** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 3: Determination of chromium.
- **ISO/CD 11047-4** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 4: Determination of copper.
- **ISO/CD 11047-5** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 5: Determination of manganese.
- **ISO/CD 11047-6** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 6: Determination of nickel.
- **ISO/CD 11047-7** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 7: Determination of lead.
- **ISO/CD 11047-8** Soil quality. Determination of heavy metals by flame and flameless atomic absorption spectrometry-Part 8: Determination of zinc.
- «Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico químico». Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo (1994).
- «Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia». Plan Director para la Protección del Suelo (1994).

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE SUELO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (TÉCNICA DE GENERADOR DE HIDRUROS) TRAS DIGESTIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO

Julio, 1.998

1. TEMA

Esta norma describe un método para la determinación del contenido de arsénico en muestras de suelo por espectrometría de absorción atómica utilizando la técnica de generador de hidruros tras digestión con agua regia.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Esta norma es aplicable a todos los tipos de suelo. La determinación puede verse interferida cuando estén presentes en la disolución de medida los siguientes elementos por encima de las concentraciones dadas:

- Antimonio: 20 µg/l
- Estaño: 200 µg/l
- Hierro: 200 mg/l

Pueden interferir además otros elementos como cobre, cobalto, níquel o paladio.

Nota. En el Anexo 1 aparece, a título informativo una tabla en la que se valoran las interferencias causadas por varios elementos en la determinación de arsénico en agua.

3. PRINCIPIO

El arsénico presente en la muestra de suelo se solubiliza por digestión con agua regia (según el procedimientos *Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia*).

A una parte del digerido así obtenido se le añade una disolución de borohidruro sódico. De esta manera se forma el hidruro de arsénico volátil (arsina) que se conduce mediante una corriente gaseosa de argón o nitrógeno, hacia una cubeta de cuarzo calentada, donde el hidruro de arsénico se descompone. Se determina la absorción atómica a 193,7 nm. Previamente a la reacción con borohidruro sódico se trata la muestra con yoduro potásico, para transformar el arsénico pentavalente en arsénico trivalente. Generalmente no es necesaria corrección para la absorción no-atómica.

4. REACTIVOS

Utilizar únicamente reactivos y agua de calidad analítica y que no contengan cantidades detectables de arsénico.

4.1 Ácido nítrico, $c(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ mol/l} (\rho = 1,42 \text{ g/ml})$.

4.2 Ácido clorhídrico $c(\text{HCl}) = 12,0 \text{ mol/l} (\rho = 1,19 \text{ g/ml})$.

4.3 Ácido nítrico, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

Diluir 63 ml de ácido nítrico (4.1) con agua hasta 1 l.

4.4 Hidróxido sódico, NaOH .

4.5 Borohidruro sódico, NaBH_4 .

4.6 Yoduro potásico, KI .

4.7 Cloruro de hidroxilamonio, HONH_3Cl .

4.8 Ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

4.9 Disolución de yoduro potásico, 200 g/l.

Disolver 100 g de yoduro potásico (4.6) en agua y diluir hasta 500 ml.

4.10 Disolución de cloruro de hidroxilamonio, 100 g/l.

Disolver 25 g de cloruro de hidroxilamonio (4.7) en agua y diluir hasta 250 ml. Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.11 Disolución de ácido ascórbico, 100 g/l.

Disolver 25 g de ácido ascórbico (4.8) en agua y diluir hasta 250 ml. Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.12 Trióxido de arsénico, As_2O_3 , secado a 105°C durante 2 h.

4.13 Disolución de borohidruro sódico.

Disolver 1 g de hidróxido sódico (4.4) en aproximadamente 50 ml de agua y añadir posteriormente 3 g de borohidruro sódico (4.5). Agitar durante aproximadamente 10 min, enrasar con agua hasta 100 ml y centrifugar o filtrar a través de papel de filtro (desechar los 10 ml primeros del filtrado). Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.14 Disolución de hidróxido sódico, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.

Disolver 40 g de hidróxido sódico (4.4) en 1 litro de agua.

4.15 Disolución de arsénico (III), concentración de As aprox. 1000 mg/l.

Pesar 1,32 g de trióxido de arsénico (4.12) con una precisión de 1 mg y disolverlos en 100 ml de disolución de hidróxido sódico (4.14). Trasvasar la disolución a un matraz aforado de 1000 ml y enrasarlo con agua. Mantener esta disolución en un frasco de polietileno. La disolución puede conservarse durante un año.

4.16 Disolución de As(III), concentración de As aprox. 10 mg/l.

Pipetear 10 ml de la disolución de arsénico (III) (4.15) y 1 ml de ácido clorhídrico (4.2) en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.

Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.17 Disolución de As(III), concentración de As aprox. 0.1 mg/l.

Pipetear 10 ml de la disolución de arsénico (III) (4.16) y 1 ml de ácido clorhídrico (4.2) en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.

Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.18 Disolución de calibrado blanco (disolución de dilución).

Diluir 20 ml de ácido clorhídrico (4.2) hasta 75 ml. Añadir 5 ml de la disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.10), 5 ml de la disolución de ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de la disolución de yoduro potásico (4.9). Enrasar con agua hasta 100 ml. Esta disolución de calibrado blanco tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.19 Disoluciones de calibrado de arsénico.

Preparar, por dilución de la disolución de arsénico (III) (4.17) con la disolución de dilución (4.18), cinco disoluciones de calibrado de arsénico que cubran el intervalo de medida adecuado 0-5 µg/l. 100 ml de disolución de calibrado deben contener 20 ml de ácido clorhídrico (4.2), 5 ml de disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.10), 5 ml de disolución de ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de disolución de yoduro potásico (4.9).

Estas disoluciones de calibrado de arsénico tienen un tiempo de conservación limitado y deben prepararse diariamente.

Nota. Las disoluciones de calibrado de arsénico comerciales pueden ser utilizadas siempre que la concentración de ácido clorhídrico en la dilución final ascienda a 2.4 mol/l.

5. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL DE VIDRIO DE LABORATORIO

5.1 Un **espectrómetro de absorción atómica**, adecuado para medir a una longitud de onda de 193,7 nm, provisto de una cubeta de cuarzo que pueda ser calentada y con la posibilidad de corregir la medida con la absorción de fondo.

5.2 Una **instalación de reacción**, en la que, por adición de borohidruro sódico, el arsénico presente se transforme en el hidruro de arsénico gaseoso que seguidamente, mediante una corriente de gas de nitrógeno o argón, se conduzca hacia la cubeta calentada.

5.3 Una **lámpara** de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodos para arsénico.

5.4 **Material de vidrio** de laboratorio. El material de vidrio debe, antes de ser utilizado, enjuagarse en primer lugar con ácido nítrico templado (4.3) y seguidamente varias veces con agua.

6. MUESTRA DE ANÁLISIS

Partir de una muestra de suelo tomada acondicionada según el procedimiento *Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis físicoquímico.* Determinar en una muestra separada el peso seco según el procedimiento *Calidad del suelo. Determinación del contenido de humedad y peso seco en muestras de suelo.*

Tomar una cantidad de 1-2 g de suelo acondicionado, que no contenga más de 0,5 g de materia orgánica y llevar a cabo una digestión con agua regia según el procedimiento anteriormente mencionado. Trasvasar 5,0 ml (V_A) de la disolución obtenida a un matraz aforado de 100 ml (V_K), diluir hasta aproximadamente 50 ml con agua y añadir 20 ml de ácido clorhídrico (4.2) y 5 ml de disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.10). Esperar media hora y añadir seguidamente 5 ml de disolución de ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de disolución de yoduro potásico, enrasar con agua y homogeneizar.

Mantener esta disolución a temperatura ambiente durante al menos 5 h y como máximo 24 h antes de realizar la determinación.

Preparar una muestra de análisis blanco de la misma manera a través de una digestión blanco.

Si al medir la concentración de arsénico en la disolución resulta mayor de 5 µg/l, diluir esta disolución con disolución de dilución (4.18), hasta que la concentración de arsénico sea menor que 5 µg/l (factor de dilución f). Diluir en este caso la muestra de análisis blanco de la misma manera.

7. MÉTODO DE TRABAJO

Ajustar el espectrómetro de absorción atómica (5.1) para la medida de arsénico según las indicaciones del fabricante.

Regular la instalación de reacción (5.2) según las indicaciones del fabricante.

Notas.

1. El volumen de disolución tomado para la determinación debe ser de 10 a 25 ml, al que se añaden aprox. 1-3 ml de disolución de borohidruro sódico.
2. Altas concentraciones salinas en la muestra de análisis pueden conducir a la formación de espumas durante la reacción con borohidruro sódico.
3. Una parte del hidruro de arsénico puede quedar retenido en la espuma; entonces es preferible diluir la muestra de análisis y tratarla de nuevo. En lugar de esto puede aplicarse eventualmente el método de adiciones estándar. Se recomienda el uso de un reactivo anti-espumante.

Determinar la absorción atómica de las disoluciones de calibrado de arsénico (4.19), de la disolución de calibrado blanco (4.18), de la muestra de análisis (6) y de la muestra de análisis blanco (6) a 193,7 nm. Realizar las medidas a diferentes diluciones. Las concentraciones de ácido en la disolución final deben ser las mismas. Construir la curva de calibrado con las absorciones de las disoluciones de calibrado de arsénico y de la disolución de calibrado blanco.

Deducir la concentración de arsénico de la muestra de análisis y de la muestra de análisis blanco.

Observaciones

1. Si la muestra de análisis es de un tipo desconocido, debe determinarse la concentración de arsénico por el método de adiciones estándar. Si los resultados del análisis según el método de adiciones estándar y el método de la curva de calibrado son comparables, entonces puede aplicarse el método de la curva de calibrado.

- Si están presentes en la muestra otros elementos que formen hidruros, como antimonio o estaño, puede producirse el llamado «efecto memoria».

8. CÁLCULOS

Calcular la concentración de arsénico mediante la siguiente fórmula:

$$W_{AS} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot V_d \cdot V_k}{V_A \cdot m \cdot d_s \cdot 1000}$$

donde;

- W_{AS} es la concentración de arsénico en el suelo seco, en mg/kg;
 a es la concentración de arsénico de la (eventualmente diluida) muestra de análisis, en $\mu\text{g/l}$;
 b es la concentración de arsénico de la (eventualmente diluida) muestra de análisis blanco, en $\mu\text{g/l}$;
 f es el factor de dilución;
 V_d es el volumen total de digerido obtenido según NEN 6465, en ml ($V_d=100$ ml);
 V_A es el volumen de digerido tomado para el tratamiento, en ml (este es la cantidad pipeteada de digerido que se diluye a 100 ml);
 V_k es el volumen del matraz aforado en el que se ha diluido el digerido ($V_k=100$ ml);
 m es la cantidad de suelo tomada para la digestión según NEN 6465, en mg;
 d_s es el peso seco del suelo, determinado por secado a 105°C según NEN 5748, en kg/kg.

9. INFORME

Incluir en el informe:

- los datos necesarios para la identificación de la muestra;
- el método utilizado: según NEN 5760;
- la concentración de arsénico, en mg/kg en base al peso seco;
- los eventuales pormenores ocurridos durante la determinación;
- todas las manipulaciones no descritas en la norma que puedan influir en el resultado;

10. BIBLIOGRAFÍA

- **NEN 5760.** Bodem. Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur. Suelo. Determinación del contenido de arsénico en suelos por espectrometría de absorción atómica (generador de hidruros) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico.
- **EPA Method 7061.** Arsenic (Atomic Absorption, Gaseous Hydride).
- **EPA Method 7060.** Arsenic (Atomic Absorption, Furnace Technique).
- **ISO/DIS 11969.** Qualité de l'eau. Dosege de l'arsenic. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure).
- Standard Methods for the Examination of water and wastewater, APHA-AWWA-WPCF, (1989).
- Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físicoquímico. Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo (1994)
- Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia. Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo (1994)

ANEXO 1 Efectos de otras sustancias sobre el contenido de arsénico

Compuestos	En forma de	Concentración (mg/l)	Efecto del compuesto en µg/l sobre una concentración de arsénico de	
			(d) 0,0 µg/l	1,0 µg/l
Plata (Ag ⁺)	Perclorato	10,0	+0,06	+0,02
Aluminio (Al ³⁺)	Perclorato	10,0	0,00	-0,03
Cadmio (Cd ²⁺)	Perclorato	10,0	+0,12	+0,03
Cromo (Cr ³⁺)	Perclorato	10,0	0,00	-0,01
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	0,5		-0,04
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	1,0		-0,06
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	2,0		-0,06
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	5,0		-0,15
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	10,0		-0,19
Cobre (Cu ²⁺)	Perclorato	20,0	0,00	-0,30
Hierro (Fe ³⁺)	Perclorato	10,0	0,00	0,00
Mercurio (Hg ²⁺)	Perclorato	10,0	+0,13	-0,04
Manganoso (Mn ²⁺)	Perclorato	10,0	+0,09	+0,04
Níquel (Ni ²⁺)	Perclorato	0,5		-0,02
Níquel (Ni ²⁺)	Perclorato	1,0		-0,03
Níquel (Ni ²⁺)	Perclorato	2,0		-0,03
Níquel (Ni ²⁺)	Perclorato	10,0	0,00	-0,10
Plomo (Pb ²⁺)	Perclorato	10,0	0,00	-0,05
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	0,2	0,00	-0,04
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	0,5		-0,12
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	1,0		-0,23
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	2,0		-0,26
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	5,0		-0,28
Antimonio (Sb ⁵⁺)	Cloruro	10,0	+0,24	-0,57
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,01		+0,03
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,02		+0,01
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,05		-0,07
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,1		-0,28
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,2		-0,42
Selenio (Se ⁴⁺)	Nitrato	0,5	0,00	-0,81
Estaño (Sn ⁴⁺)	Cloruro	0,5		0,00
Estaño (Sn ⁴⁺)	Cloruro	1,0		-0,05
Estaño (Sn ⁴⁺)	Cloruro	2,0		-0,04
Estaño (Sn ⁴⁺)	Cloruro	5,0		-0,05
Estaño (Sn ⁴⁺)	Cloruro	10,0	+0,09	-0,08
Estaño (Sn ²⁺)	Cloruro	10,0	+0,04	+0,01
Zinc (Zn ²⁺)	Cloruro	10,0		-0,04
Nitrato (NO ³⁻)	Ácido Nítrico	10,0		0,00
Nitrato (NO ³⁻)	Ácido Nítrico	50,0		-0,09
Nitrato (NO ³⁻)	Ácido Nítrico	100,0		-0,21
Nitrato (NO ³⁻)	Ácido Nítrico	250,0	0,00	-0,07
Perclorato (ClO ⁴⁻)	Ácido Perclórico	10,0	+0,09	
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	Potasio dehidrogenado	10,0	0,00	+0,02
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Ácido sulfúrico	250,0	+0,04	+0,01

d) Si las otras sustancias no interfieren, el efecto se producirá presumiblemente entre 0,00±0,02 y 0,00±0,08 µg/l a concentraciones en arsénico respectivas de 0,0 y 1,0 µg/l.

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MERCURIO EN MUESTRAS DE SUELO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (TÉCNICA DE VAPOR FRÍO)

Julio, 1.998

1. TEMA

Esta norma describe un método para la determinación del contenido total de mercurio en muestras de suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de vapor frío) tras digestión con agua regia.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Esta norma es de aplicación a todos los tipos de suelo con un contenido de mercurio superior a 0,2mg/kg en peso seco.

3. PRINCIPIO

La muestra se digiere de acuerdo al procedimiento *Calidad del suelo. Extracción de metales solubles en agua regia*. Seguidamente se reduce el mercurio (II) a mercurio metálico con cloruro de estaño (II). Finalmente el mercurio es conducido en forma gaseosa a una cubeta donde se determina la absorción atómica a 253,7 nm.

4. REACTIVOS

Utilizar siempre reactivos de calidad analítica y agua desionizada.

4.1

a. Disolución de cloruro de hidroxilamonio, 100 g/l.

Disolver 10 g de cloruro de hidroxilamonio, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, en agua, enrasar a 100 ml y homogeneizar o;

b. Disolución de ácido ascórbico, 10 g/l.

Disolver 1 g de ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, en agua, enrasar a 100 ml y homogeneizar.

4.2 Disolución de cloruro de estaño (II), 100 g/l.

Disolver 25 g de cloruro de estaño (II) dihidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en 50 ml de ácido clorhídrico templado, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$), dejar enfriar, enrasar a 250 ml y homogeneizar.

Hacer pasar nitrógeno lentamente a través de la disolución durante 30 min para eliminar el mercurio eventualmente presente.

Preparar siempre una disolución nueva poco antes de su uso.

4.3 Disolución de mercurio, concentración de mercurio aprox. 1000 mg/l.

Secar aproximadamente 0,5 g de cloruro de mercurio (II), HgCl_2 , sobre pentóxido de fósforo, P_2O_5 . Pesar de este cloruro de mercurio (II) secado, aproximadamente 135 mg con una precisión de 0,1 mg, disolver la cantidad pesada en 10 ml de ácido nítrico (4.2) en un matraz aforado de 100 ml.

Enrasar con agua y homogeneizar. Calcular la concentración de mercurio de esta disolución.

4.4 Disolución estándar de mercurio.

Preparar a partir de la disolución de mercurio (4.3) y poco antes de su uso, cinco diluciones estándar, con concentraciones de mercurio entre 0 y 5 $\mu\text{g/l}$. Estas disoluciones deben contener el mismo contenido de ácidos que la disolución muestra.

Nota Pueden utilizarse disoluciones estándar de mercurio comerciales siempre que la concentración de ácido nítrico en la dilución final sea de 0,75 mol/l.

4.5 Carbón activo, tamaño de partícula 0,5-1,5 mm

4.6 Aire o nitrógeno

Nota: Utilizar argón o nitrógeno que no contengan mercurio u otros compuestos que absorban radiación a una longitud de onda de 253,7 mm. Puede eliminarse el mercurio eventualmente presente haciendo pasar el argón o el nitrógeno a través de un tubo de absorción lleno con carbón activo (4.5).

5. INSTRUMENTAL Y MATERIAL DE VIDRIO

5.1

- a. **Espectrómetro de absorción atómica** adecuado para la medida a una longitud de onda de 253,7 mm y provisto de una impresora automática.
- b. **Medidor de vapor mercurio** provisto de una impresora automática.

5.2 Lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodos para mercurio.

5.3 Cubeta con un paso óptico de al menos 100 mm con ventanas transparentes para una longitud de onda de 253,7 mm.

5.4 Frasco lavador de gases provisto de un tubo de entrada con boca cónica esmerilada y separador de gases sinterizado.

5.5 Tubo de absorción, lleno con carbón activo (4.5)

5.6 Medidas para evitar la condensación de vapor de agua en la cubeta, p. ej.:

- Divididores de la corriente de argón o nitrógeno.
- Calentamiento de la cubeta (eléctrico o mediante una lámpara de infrarrojo).
- Agentes desecantes, p. ej. asbestos impregnado con hidróxido sódico (nombre comercial: ascarite), tamaño de partícula 0,8-2,4 mm

5.7 Agitador magnético

5.8 Material de vidrio de laboratorio.

Nota.

1. Antes de ser utilizado, el material de vidrio debe ser enjuagado, primero con agua regia o ácido nítrico y seguidamente varias veces con agua. Este material sólo debe ser utilizado para la determinación de mercurio.
2. Todas las piezas de unión deben ser lo más cortas posible para reducir la absorción de mercurio a la pared.
3. Rellenar el recipiente de descarga, cuando no esté siendo usado, con disolución de hidróxido sódico, $c(\text{NaOH})=0,5 \text{ mol/l}$.

6. MUESTRA DE ANÁLISIS

Tomar una muestra de suelo, tratarla según el procedimiento «*Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el tratamiento físicoquímico*» y determinar, en una muestra parcial separada, el peso seco (I) según el procedimiento «*Calidad del suelo. Determinación del contenido de humedad y peso seco en muestras de suelo*». Prestar atención a que la muestra no entre en contacto con materiales que puedan desprender o absorber mercurio, o que puedan amalgamarse con el mercurio.

Digerir la muestra siguiendo las especificaciones del protocolo «*Calidad del suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia*».

7. MODO DE TRABAJO

Tomar una cantidad (V_1) máxima de 5 ml de digerido que no contenga más de 0,25 µg de mercurio.

Enrasar si es necesario hasta 50 ml con agua que contenga la misma proporción de ácidos que el digerido.

Ajustar el espectrómetro de absorción atómica o el medidor de vapor de mercurio para la medida de mercurio siguiendo las instrucciones del fabricante. Pipetear en un frasco lavador en el que se ha colocado un imán de agitación, 1 ml de disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.1a) o 1 ml de disolución de ácido ascórbico (4.1b). Añadir la muestra de análisis. Añadir seguidamente 1 ml de disolución de cloruro de estaño (II) (4.2) y cerrar el frasco lavador inmediatamente. Agitar durante 3 min. y dirigir el vapor de mercurio a través de la cubeta mediante argón o nitrógeno (4.6).

Determinar la absorción atómica a 253,7 mm. Realizar todas las determinaciones por duplicado.

Elaborar una gráfica de calibrado utilizando las disoluciones estándar de mercurio (4.4) y la disolución de digestión blanco, partiendo de 50 ml.

8. CÁLCULOS

Calcular el contenido de mercurio mediante la siguiente fórmula:

$$W_{Hg} = \frac{(a \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot b) \cdot V_0}{m \cdot I}$$

donde:

- W_{Hg} es la concentración de mercurio del suelo secado, en mg/kg.
- a es la concentración de mercurio de la disolución de digestión diluida (preparada en 7), que se deduce de la gráfica de calibrado, en $\mu\text{g/l}$
- V_o es el volumen de disolución de digestión en l.
- V_1 es el volumen de la disolución de digestión tomada para la determinación, en ml
- V_2 es el volumen de la disolución de digestión, que puede tomarse como máximo en ml.
- m es la cantidad de suelo tomada en 7.1, en g
- I es el resto seco del suelo tras secarlo a 105°C, en kg/kg

9. INFORME

Incluir en el informe:

- a. los datos necesarios para la identificación de la muestra;
- b. el método de acondicionamiento;
- c. el método de determinación de la humedad;
- d. el método de determinación;
- e. la concentración de mercurio, en mg/kg;
- f. los eventuales pormenores que hayan tenido lugar durante la determinación;
- g. todas las manipulaciones no descritas en la norma que puedan influir en el resultado.

10. BIBLIOGRAFÍA

- **NEN 5764** Bodem. Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140°C onder druck.
Suelo. Determinación del contenido de mercurio en suelo por espectrometría de absorción atómica tras digestión con ácido nítrico en vaso de digestión de PTFE a 140°C y a presión.
- **NEN 6438** Slib. Bepaling van het gehalte aan kwik met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie. Onstsluiting met salpetetzuur en zwavelzuur.
Fango. Determinación del contenido de mercurio por espectrometría de absorción atómica. Digestión con ácido nítrico y ácido sulfúrico.
- **NEN 6439** Slib. Bepaling van het gehalte aan kwik met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140°C onder druck.
Fango. Determinación del contenido de mercurio por espectrometría de absorción atómica. Digestión con ácido nítrico en vaso de digestión de PTFE a 140°C y a presión.
- **EPA Method 7471.** Mercury in solid or semisolid waste (Manual cold vapor Technique).
- Calidad del suelo. Acondicionamiento de muestras de suelo para el análisis físico-químico. Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo (1994).
- Calidad del Suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia. Guía Metodológica de Análisis Químico. Plan Director para la Protección del Suelo (1994).

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CIANUROS EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. DEFINICIÓN

1.1 Cianuro total

El término comprende los cianuros simples y complejos, incluyendo los complejos cianurados de hierro y algunos compuestos cianurados orgánicos, que liberan HCN bajo las condiciones de este procedimiento. No se incluyen tiocianato y cianato.

1.2 Cianuro fácilmente liberable

El término incluye los cianuros alcalinos y alcalinotérreos y los cianuros metálicos disociables, que liberan HCN bajo las condiciones de este procedimiento.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El procedimiento es aplicable a la determinación del contenido de cianuro total y fácilmente liberable en todo tipo de suelos, con una concentración de CN⁻ igual o superior a 1 mg/Kg, referido a suelo seco.

3. PRINCIPIO

3.1 Cianuro total

La muestra de suelo húmedo se pone en suspensión en una solución de NaOH. A continuación la suspensión se acidifica fuertemente y se destila, liberándose HCN gas que es arrastrado por aire y se absorbe en una solución de NaOH. Finalmente se determina la concentración de cianuro en esta última solución, por un método colorimétrico o titulométrico o potenciométrico.

3.2 Cianuro fácilmente liberable

La muestra de suelo húmedo se pone en suspensión en una solución diluida de NaOH. A continuación la solución se tampona a un pH ligeramente ácido, alrededor de 5 y se destila, liberándose HCN gas que es arrastrado por aire y se absorbe en una solución de NaOH. Finalmente se determina la concentración de cianuro en esta última solución por un método colorimétrico o titulométrico o potenciométrico.

SECCIÓN I: LIBERACIÓN Y ABSORCIÓN DEL CIANURO DE HIDRÓGENO

4. EQUIPO DE DESTILACIÓN

El equipo básico de destilación debe incluir lo siguiente:

- 4.1 Matraz de destilación**, de 1 litro, con tubo introducido y un adaptador para el condensador.
- 4.2 Condensador** refrigerado por agua.
- 4.3 Frasco de absorción** de gases con un tubo dispersor de gas dotado de salida sinterizada.
- 4.4 Camisa calefactora.**

5. REACTIVOS

5.1 General

Todos los reactivos utilizados deberán ser de calidad analítica.

5.2 Agua

Utilizar siempre agua desionizada o destilada.

5.3 Solución de hidróxido de sodio, 0,04 M

Disolver 1,6 g de NaOH en agua y diluir hasta 1 litro.

5.4 Solución de hidróxido de sodio, 1 M

Disolver 40 g de NaOH en agua y diluir hasta 1 litro.

5.5 Reactivo de cloruro de magnesio

Disolver 510 g de MgCl₂. 6H₂O en agua y diluir hasta 1 litro.

5.6 Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 1+1

Mezclar un volumen de H₂SO₄ concentrado con un volumen igual de agua. **¡Precaución!**.

5.7 Carbonato de plomo, PbCO₃, en polvo

5.8 Ácido sulfámico, NH₂SO₃H

5.9 Arsenito sódico, NaAsO₂

5.10 Ácido acético, 1+9

Mezclar 1 volumen de ácido acético glacial con 9 volúmenes de agua.

5.11 Tampón de acetato

Disolver 410 g de acetato de sodio trihidrato, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en 500 ml de agua. Añadir ácido acético glacial hasta alcanzar un pH de 4,5 (aproximadamente 500 ml).

5.12 Solución de acetato de cinc, 100 g/l

Disolver 100 g de Zn ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en unos 500 ml de agua y diluir hasta 1 litro.

5.13 Solución indicadora de rojo de metilo, 1 g/l

Disolver 100 mg de la sal sódica del rojo de metilo en agua y diluir hasta 100 ml.

6. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE ANÁLISIS

Preparar una submuestra representativa de unos 20 g de suelo húmedo tamizado a 2 mm. Utilizar una porción de esta submuestra para determinar el contenido de humedad, según esta misma guía en su Apartado I “Determinación del contenido de humedad y el peso seco en muestras de suelo”.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Cianuro total

Pesar alrededor de 5 g de la submuestra de suelo húmedo, con una precisión de 0,001 g, e introducir en el matraz de destilación (4.1). Añadir 500 ml de solución de NaOH 0,04 M (5.3) y mezclar con agitación suave.

Notas

1. El contenido de cianuro total de la submuestra no debe ser mayor de 5 mg de CN^- .
2. Como alternativa, se puede sustituir la solución de NaOH 0,04 M por agua desionizada o destilada.

Añadir 10 ml de solución de NaOH 1 M (5.4) al frasco de absorción (4.3) y diluir, si es necesario, con agua hasta obtener una profundidad de líquido adecuada. No utilizar más de 225 ml de volumen total de solución absorbente.

Nota. Cuando se prevea la presencia de alto contenido de sulfuro en la muestra, añadir 50 mg o más de PbCO_3 en polvo (5.7) a la solución absorbente para conseguir su precipitación.

Conectar las distintas piezas del equipo de destilación. Ajustar la succión de modo que en el matraz de destilación entre, aproximadamente, 1 burbuja de aire por segundo. Este caudal de aire arrastrará el gas HCN desde el matraz al frasco de absorción y normalmente, impedirá el flujo inverso de HCN a través de la entrada de aire. Si con este flujo de aire no se evita el retorno de la muestra, aumentar el caudal de aire a 2 burbujas por segundo. Observar la velocidad de salida del aire en la solución absorbente donde el nivel de líquido no debe subir más e 10 mm. Mantener el flujo de aire durante toda la operación.

Añadir 2 g de ácido sulfámico (5.8) a través del tubo de entrada de aire y lavar con agua. De este modo se elimina la interferencia debida a la presencia de nitritos en la muestra.

Añadir 50 mg o más de NaAsO_2 (5.9) como en el caso anterior, si se detecta la presencia de agentes oxidantes o de sulfuro en la muestra.

Nota. En los suelos contaminados pueden aparecer otras sustancias que interfieren en la determinación de cianuro. Para obtener información acerca de cómo proceder a su detección y a su eliminación, consultar el método SM 4500-CN B, de Standard Methods (1989).

Añadir 50 ml de H_2SO_4 1+1 (5.6) a través del tubo de entrada de aire. Lavar el tubo con agua y dejar que el aire mezcle el contenido del matraz de destilación durante 3 minutos. Añadir 20 ml de reactivo de $MgCl_2$ (5.5) y lavar con agua. Puede formarse un precipitado que se disolverá al calentar.

Calentar con ebullición vigorosa, pero sin inundar la entrada del condensador ni permitir que los vapores suban por encima de la mitad del condensador. El reflujo es adecuado cuando se generan unas 40 a 50 gotas por minuto en la salida del condensador. Mantener el reflujo al menos durante 1 hora.

Interrumpir el calentamiento, pero manteniendo el flujo de aire. Enfriar durante 15 minutos y trasvasar el contenido del frasco de absorción de gas a un matraz aforado de 250 ml. Lavar, diluir y enrasar con agua.

Nota. Cuando se utiliza $PbCO_3$ en polvo, la solución absorbente debe ser filtrada antes de proceder a la determinación de CN^- en la misma.

7.2 Cianuro fácilmente liberable

Pesar alrededor de 5 g de la submuestra de suelo húmedo, con una precisión de 0,001 g, e introducir en el matraz de destilación (4.1.). Añadir 500 ml de solución de $NaOH$ 0,04 M (5.3.) y mezclar con agitación suave.

Notas

1. El contenido de cianuro fácilmente liberable de la submuestra no debe ser mayor de 5 mg de CN^- .
2. Como alternativa, se puede sustituir la solución de $NaOH$ 0,04 M por agua desionizada o destilada.

Añadir 10 ml de solución de $NaOH$ 1 M (5.4) al frasco de absorción (4.3), y diluir, si es necesario, con agua hasta obtener una profundidad de líquido adecuada. No utilizar más de 225 ml de volumen total de solución absorbente.

Nota. Cuando se prevea la presencia de alto contenido de sulfuro en la muestra, añadir 50 mg de $PbCO_3$ en polvo (5.7) a la solución absorbente para conseguir su precipitación.

Conectar las distintas piezas del equipo de destilación. Ajustar la succión de modo que en el matraz de destilación entre, aproximadamente, 1 burbuja de aire por segundo. Este caudal de aire arrastrará el gas HCN desde el matraz al frasco de absorción y normalmente impedirá el flujo inverso de HCN a través de la entrada de aire. Si con este flujo de aire no se evita el retorno de la muestra, aumentar el caudal de aire a 2 burbujas por segundo. Observar la velocidad de salida del aire en la solución absorbente donde el nivel de líquido no debe subir más de 10 mm. Mantener el flujo de aire durante toda la operación.

Añadir 50 mg o más de $NaAsO_2$ (5.9) como en el caso anterior, si se detecta la presencia de agentes oxidantes o de sulfuro en la muestra.

Nota. En los suelos contaminados pueden aparecer otras sustancias que interfieren en la determinación de cianuro. Para obtener información acerca de cómo proceder a su detección y a su eliminación, consultar el método SM 4500-CN B, de Standard Methods (1989).

Añadir 10 ml de la solución tampón de acetato (5.11) y 10 ml de la solución de acetato de cinc (5.12) a través del tubo de entrada de aire. Añadir 3 gotas de la solución indicadora de rojo de metilo (5.13).

Lavar el tubo con agua y dejar que el aire mezcle el contenido del matraz de destilación durante 3 minutos.

La solución debe presentar color rosa. En caso contrario, añadir ácido acético 1+9 (5.10) gota a gota a través del tubo de entrada de aire, hasta color rosa persistente.

Nota. Si la suspensión de la muestra presenta una coloración que impide apreciar el color del indicador, ajustar el pH de la misma a 5 utilizando un pH-metro.

Calentar con ebullición vigorosa, pero sin inundar la entrada del condensador ni permitir que los vapores suban por encima de la mitad del condensador. El reflujo es adecuado cuando se generan unas 40 a 50 gotas por minuto en la salida del condensador. Mantener el reflujo al menos durante 1 hora.

Nota. El color rosa del indicador debe permanecer a lo largo de la destilación. En caso contrario, acidificar con ácido acético la suspensión en el momento que desaparezca el citado color, hasta su reaparición.

Interrumpir el calentamiento, pero manteniendo el flujo de aire. Enfriar durante 15 minutos y trasvasar el contenido del frasco de absorción de gas a un matraz aforado de 250 ml. Lavar, diluir y enrasar con agua.

Nota. Cuando se utiliza PbCO₃ en polvo, la solución absorbente debe ser filtrada antes de proceder a la determinación de CN⁻ en la misma.

SECCIÓN II. DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LA SOLUCIÓN ABSORBENTE

8. GENERAL

La etapa siguiente a la destilación de la muestra consiste en la medida del contenido de ion cianuro recogido en la solución absorbente alcalina. De los métodos analíticos aplicables, se han seleccionado los tres que se utilizan con más frecuencia: titulométrico, colorimétrico y potenciométrico con electrodo selectivo. La elección de uno u otro método dependerá básicamente, de la concentración de CN⁻ en la muestra y de la disponibilidad de equipamiento analítico.

MÉTODO TITULOMÉTRICO

9. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método titulométrico permite determinar CN⁻ en la solución absorbente alcalina a partir de concentraciones de 2 mg CN⁻/l, aproximadamente.

10. PRINCIPIO

Se valora el CN⁻ del destilado alcalino con una solución estándar de nitrato de plata, AgNO₃, formándose el complejo soluble Ag(CN)₂. Cuando todo el CN⁻ ha sido complejado, el exceso de Ag⁺ añadido reacciona con el indicador p-dimetilaminobenzalrodanina, que inmediatamente vira del color amarillo al salmón.

11. EQUIPAMIENTO

Material habitual de laboratorio.

12. REACTIVOS

12.1 Solución indicadora

Disolver 20 mg de p-dimetilaminobenzalrodanina en 100 ml de acetona.

12.2 Solución valorante de nitrato de plata

12.2.1 Disolver 3,27 g de AgNO₃ en agua y diluir hasta 1000 ml. Estandarizar frente a una solución patrón de NaCl, volumétricamente, utilizando una solución indicadora de K₂CrO₄.

12.2.2 Alternativamente, solución de AgNO₃ 0,02 N. Diluir 50 ml de una solución estándar comercial de AgNO₃ 0,1 N, con agua y aforar a 250 ml.

12.3 Solución de dilución de hidróxido sódico 0,04 M.

Disolver 1,6 g de NaOH en agua y diluir hasta 1 litro.

13. PROCEDIMIENTO

Tomar una alícuota de la solución absorbente de forma que su titulación precise entre 1 y 10 ml de solución valorante de AgNO₃. Diluir si es preciso hasta 250 ml (ó hasta otro volumen adecuado para ser utilizado en todas las titulaciones, p.ej. 100 ml), utilizando la solución de dilución de NaOH (12.3).

Añadir 0,5 ml de solución indicadora (12.1).

Titular con una solución valorante de AgNO₃ (12.2) hasta el primer cambio de color amarillo canario a un matiz de salmón. Titular un blanco que contenga las mismas cantidades de NaOH y de agua.

14. CÁLCULOS

Calcular la concentración de cianuro en la muestra de suelo mediante la siguiente fórmula:

$$W = (V - V_0) \cdot N \cdot 52 \cdot \frac{250}{v} \cdot \frac{1000}{P}$$

donde:

W Concentración de cianuro del suelo, en mg CN/Kg de suelo seco.

P Peso de muestra, corregido a peso seco, en g.

v Volumen de solución absorbente analizado, en ml.

V Volumen de solución valorante de AgNO₃ gastado por la muestra, en ml.

V₀ Volumen de solución valorante de AgNO₃ gastado por el blanco, en ml.

N Normalidad de la solución valorante de AgNO₃.

Nota. El resultado corresponderá a cianuro total o a cianuro fácilmente liberable, según el procedimiento de destilación utilizado.

MÉTODO COLORIMÉTRICO

15. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método colorimétrico permite determinar CN^- en la solución absorbente alcalina a partir de 2,5 μg CN^- , aproximadamente, es decir, unos 10 μg CN^-/l .

16. PRINCIPIO

El CN^- del destilado alcalino se convierte en CNCI por reacción con cloramina - T a $\text{pH}<8$, sin hidrolizarse a CNO^- . Posteriormente el CNCI reacciona con reactivo de piridina - ácido barbitúrico, dando un tinte soluble de color rojo azulado cuya absorbancia se mide a 578 nm en un espectrofotómetro. Para obtener colores de intensidad comparable, la muestra y los patrones de calibración deben tener el mismo contenido salino.

Nota. El CNCI es un gas tóxico por lo que debe evitarse su inhalación.

17. EQUIPAMIENTO

Espectrofotómetro, capaz de medir a 578 nm con cubetas de 10 mm de paso de luz.

18. REACTIVOS

18.1 Solución de cloramina-T

Disolver 1,0 g de cloramina-T trihidrato en agua y diluir hasta 100 ml. Preparar semanalmente y conservar en frigorífico.

18.2 Solución madre de cianuro, 1 mg CN^-/ml

Disolver en agua 1,6 g de NaOH y 2,51 g de KCN, y aforar a 1000 ml.

Estandarizar, antes de cada análisis o al menos semanalmente, frente a una solución valorante de AgNO_3 (12.2), como se indica en VI.1.13, analizando 25 ml de la solución madre.

Nota. El KCN es muy tóxico; evitar el contacto y la inhalación.

18.3 Solución patrón de cianuro, 1 μg CN^-/ml

Diluir la solución madre (18.2) 1000 veces, en dos pasos, empleando como diluyente la solución de NaOH 0,04 M (12.3), hasta alcanzar la concentración nominal de 1 μg CN^-/ml . Preparar diariamente y guardar en un frasco con tapón de vidrio. La concentración real se asignará tras la valoración de la solución madre.

18.4 Reactivo de piridina-ácido barbitúrico

Pesar 15 g de ácido barbitúrico y trasvasar a un matraz aforado de 250 ml. Añadir agua suficiente para lavar las paredes del matraz y humedecer el ácido barbitúrico. Añadir 75 ml de piridina y mezclar. Añadir 15 ml de ácido clorhídrico concentrado, HCl, mezclar y dejar enfriar a temperatura ambiente. Diluir y enrasar con agua.

Este reactivo es estable durante un mes y se debe desechar si aparece un precipitado.

18.5 Dihidrógeno fosfato de sodio, 1 M

Disolver 138 g de NaH₂PO₄. H₂O en agua y llevar a 1 litro. Guardar en refrigerador.

18.6 Solución de dilución de hidróxido de sodio, 0,04 M

Disolver 1,6 g de NaOH en agua y diluir hasta 1 litro.

19. PROCEDIMIENTO

En matraces aforados de 50 ml preparar una serie de patrones de calibración, a partir de la solución patrón de CN⁻ (18.3), que contengan desde 0,2 a 6 µg de CN⁻. Diluir hasta 20 ml con la solución de dilución de NaOH (18.6). Utilizar como blanco 20 ml de esta solución de dilución. Paralelamente, tomar una alícuota de la solución absorbente correspondiente a la muestra, tal que su contenido de CN⁻ se encuentre dentro del rango de la curva de calibrado y diluir hasta 20 ml con la solución de dilución de NaOH.

Añadir a blanco, patrones y muestra 4 ml de tampón de fosfato (18.5) y mezclar bien. Añadir 2,0 ml de solución de cloramina-T (18.1) y agitar para mezclar. Inmediatamente añadir 5 ml de reactivo de piridina-ácido barbitúrico (18.4) y agitar con cuidado. Diluir hasta el enrase con agua. Mezclar bien.

Medir la absorbancia en el espectrofotómetro a 578 nm, entre los 8 y 15 minutos siguientes a la adición del último reactivo.

Nota. Incluso en el tiempo especificado de 8 a 15 minutos se puede producir un ligero cambio de absorbancia. Para reducirlo al mínimo, estandarizar el tiempo de todas las lecturas.

Establecer la curva de calibrado, representando µg de CN⁻ frente a absorbancia y determinar los µg de CN⁻ correspondientes a la muestra analizada.

20. CÁLCULOS

20.1 Estandarización de la solución madre de cianuro

$$C = (V - V_0) \cdot N \cdot 52 \cdot \frac{1000}{v}$$

donde:

C Concentración de la solución madre de cianuro, en mg CN⁻/l.

v Volumen de solución madre analizado, en ml.

V Volumen de solución valorante de AgNO₃ gastado por los v ml de solución madre, en ml.

V₀ Volumen de solución valorante de AgNO₃ gastado por el blanco, en ml.

N Normalidad de la solución valorante de AgNO₃.

20.2 Concentración de cianuro en la muestra de suelo

Calcular la concentración de cianuro en la muestra de suelo mediante la siguiente fórmula:

$$W = A \cdot \frac{250}{v} \cdot \frac{1}{P}$$

donde:

W Concentración de cianuro, en mg CN/Kg de suelo seco.

P Peso de muestra, corregido a peso seco, en g.

v Volumen de solución absorbente analizado, en ml.

A µg de CN⁻ obtenidos a partir de la curva de calibrado.

Nota El resultado corresponderá a cianuro total o a cianuro fácilmente liberable, según el procedimiento de destilación utilizado.

MÉTODO DEL ELECTRODO SELECTIVO DE CIANURO

21. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El método potenciométrico con electrodo selectivo de cianuro permite determinar CN⁻ en la solución absorbente alcalina a partir de concentraciones de 0,1 mg CN⁻/l, aproximadamente.

22. PRINCIPIO

El CN⁻ del destilado alcalino se determina potenciométricamente, utilizando un electrodo selectivo de cianuro en combinación con un electrodo de referencia y un potenciómetro.

23. EQUIPAMIENTO

23.1 Potenciómetro, capaz de medir mV.

23.2 Electrodo selectivo de cianuro.

23.3 Electrodo de referencia, de doble empalme.

23.4 Agitador magnético.

24. REACTIVOS

24.1 Solución madre de cianuro, 1000 mg CN⁻/l

Proceder como en (18.2).

24.2 Solución de dilución de hidróxido de sodio, 0,04 M

Disolver 1,6 g de NaOH en agua y diluir hasta 1 litro.

24.3 Solución patrón de cianuro, 100 mg CN⁻/l

Diluir 50 ml de la solución madre de cianuro (24.1) con la solución de dilución de NaOH (24.2) y aforar a 500 ml. La concentración real se asignará tras la estandarización de la solución madre, (18.2), (20.1).

25. PROCEDIMIENTO

Preparar una serie de tres patrones de calibración, de 0,1, 1 y 10 mg CN⁻/l, por diluciones de la solución patrón (24.3) con solución de NaOH (24.2). Transferir unos 100 ml de cada solución patrón y de la solución absorbente correspondiente a la muestra a vasos de precipitados de 250 ml.

Empezando por el patrón más diluido, introducir los dos electrodos, el selectivo y el de referencia, en la solución, y mezclar con agitador magnético ininterrumpidamente. Operar siempre a la misma temperatura y a la misma velocidad de agitación, con patrones y muestra. Tras alcanzar el equilibrio, lo cual debe producirse transcurrido un tiempo superior a 5 e inferior a 10 minutos, registrar las lecturas de potencial (milivoltios).

Notas

1. Operar siempre desde la concentración más baja a la más elevada ya que de otro modo, el equilibrio tarda mucho tiempo en alcanzarse.
2. La membrana del electrodo selectivo se disuelve en soluciones concentradas de CN⁻, por lo que no deben medirse soluciones de concentraciones superiores a 10 mg CN⁻/l.

Tras efectuar las medidas de las soluciones patrón y de la muestra, establecer la curva de calibrado, representando sobre papel semilogarítmico concentración, mg CN⁻/l, frente a lectura en milivoltios, y determinar la concentración de CN⁻ correspondiente a la muestra analizada.

Nota Un indicador de que el equipo funciona correctamente es que la pendiente de la recta de calibración tenga un valor próximo a 59 mV/década.

26. CÁLCULOS

Calcular la concentración de cianuro en la muestra de suelo mediante la siguiente fórmula:

$$W = 250 \cdot \frac{A}{P}$$

donde:

W Concentración de cianuro, en mg CN/Kg de suelo seco.

P Peso de muestra corregido a peso seco, en gramos.

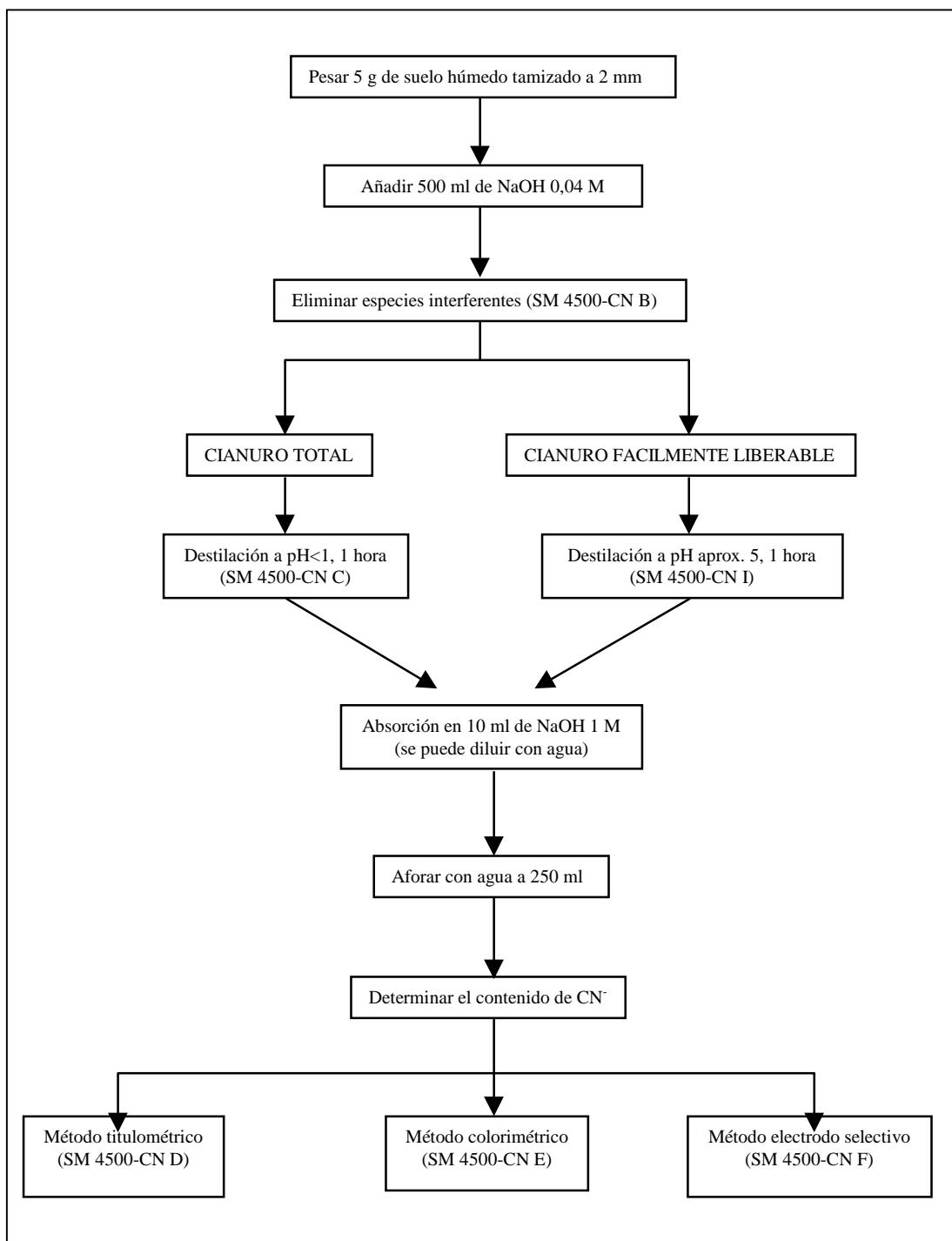
A Concentración de CN⁻ obtenida a partir de la curva de calibrado, en mg/l.

Nota El resultado corresponderá a cianuro total o a cianuro fácilmente liberable, según el procedimiento de destilación utilizado.

27. BIBLIOGRAFÍA

- Viguri, J.R., Díaz, M. (1.987). "Características y utilización de cianuros en tratamiento térmico de metales y deposición de residuos sólidos". Pinturas y Acabados Industriales. N° 154, Marzo-Abril, 65-74.
- Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernández J. Química Analítica Cualitativa, 11^a Ed. Capítulos IX y XV, Ed. PARANINFO, 1.983.
- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Ed. Volume 6, Cyanides, 574-604, JOHN WILEY AND SONS, 1.965.
- THE MERCK INDEX, 11th Ed., 760 y 1213, 1.989.
- Guía Metodológica de toma de muestras IHOBE 1.994.
- **NEN 6655**- "Water and Soil. Photometric Determination of the Total Cyanide and Free Cyanide Content by Continuous Flow Analysis" (1.994).
- **EPA 9010**. "Total and Amenable Cyanide (Colorimetric, Manual") (1.986).
- **EPA 9012**. "Total and Amenable Cyanide (Colorimetric, Automated UV)" (1.986).
- **SM 4500-CN A**. "Introduction" (1.989)
- **SM 4500-CN B**. "Preliminary Treatment of Samples" (1.989).
- **SM 4500-CN C**. "Total Cyanide after Distillation" (1.989).
- **SM 4500-CN D**. "Titrimetric Method" (1.989).
- **SM 4500-CN E**. "Colorimetric Method" (1.989).
- **SM 4500-CN F**. "Cyanide-Selective Electrode Method" (1.989).
- **SM 4500-CN G**. "Cyanides Amenable to Chlorination after Distillation" (1.989).
- **SM 4500-CN I**. "Weak and Dissociable Cyanide" (1.989).
- **ISO 6703/1** (1.984) (E) "Water Quality. Determination of Cyanide. Part 1: Determination of Total Cyanide".
- **ISO 6703/2** (1.984) (E) "Water Quality. Determination of Cyanide. Part 2: Determination of Easily Liberatable Cyanide".
- **ISO/CD 11262** (1.993). "Soil Quality. Determination of Cyanide". (No disponible a la fecha).
- 't Hart, M.J., Van der Geugten, R.P. (1981). "Determination of Cyanide in Soil and Groundwater". Quality of Groundwater, March, 23-27.

28. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de cianuro total y cianuro fácilmente liberable en muestras de suelo

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PROCEDIMIENTO

En la norma EPA 5030 se describe de forma detallada la preparativa de muestra necesaria para un posterior análisis cromatográfico. Las condiciones cromatográficas son descritas en las normas EPA 8021A y EPA 8260A.

Equipamiento necesario

El equipamiento necesario para poder realizar dicha analítica sería un automuestreador, por medio del cual se van a introducir los compuestos orgánicos volátiles extraídos de las muestras en el cromatógrafo de gases (HRGC).

El automuestreador podría ser un purga y trampa, un espacio de cabeza o una desorción térmica, que básicamente se emplean para conseguir extraer los compuestos orgánicos volátiles de la matriz a una trampa donde son retenidos o a la fase gaseosa de un vial, para luego ser introducidos en esta fase en el cromatógrafo de gases.

Es aconsejable que previo al análisis de una muestra mediante un sistema de purga y trampa, se haga un chequeo de las concentraciones de los analitos esperadas mediante un sistema de espacio de cabeza, para evitar saturar la trampa con los consiguientes problemas de contaminación cruzada entre muestras.

Tratamiento de la muestra

La muestra puede ser tratada pesando directamente una alícuota en el vaso de purga, vial o tubo de desorción correspondiente o si no realizar una extracción del suelo con metanol y posteriormente analizar el extracto como si se tratara de una muestra líquida. La adición de estándares internos o "surrogate" se realizará en este punto.

La realización de una extracción previa o el análisis directo de la muestra va a depender de las concentraciones esperadas de los analitos. A menores concentraciones es aconsejable la purga directa sobre la muestra.

Condiciones cromatográficas

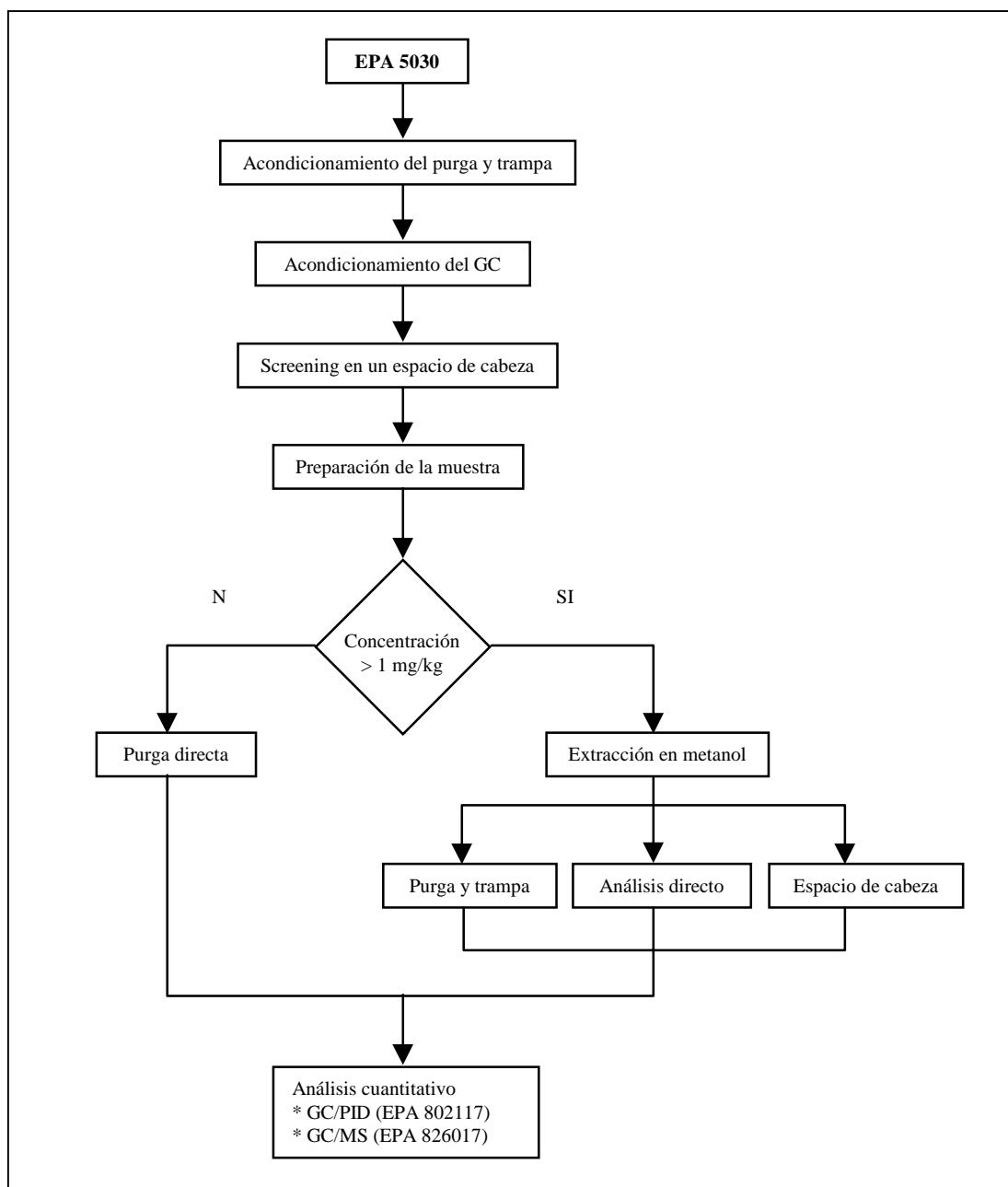
La metodología empleada para el análisis cromatográfico va a depender del detector que se utilice, el método EPA 8021A describe la utilización de un detector de fotoionización (PID) y otro específico para halogenados (HSD ó ECD), mientras que el método EPA 8260A describe la utilización de un espectrómetro de masas (MS).

Cuantificación

Una vez realizados los análisis la cuantificación se realizará según el método EPA 8000 que nos da la opción de calibrar mediante el estándar interno o mediante el estándar externo.

Todos los datos obtenidos se corregirán por el extracto seco, siendo expresados todos los resultados sobre muestra seca.

2. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de compuestos orgánicos volátiles en muestras de suelo

3. BIBLIOGRAFÍA

- “National Primary Drinking Water Regulations: Volatile Synthetic Organic Chemicals, Final Rule and Proposed Rule”, U.S. Environmental Protection Agency, 1985. Federal Register 50 (219): 46882-46933.
- “Petroleum Contaminated Soils” Calbrese E.J. and Kostecki P.T. Volume I and II
- “Sampling and Analysis of Gasoline Range Organics in Soil” Health and Environmental sciences. API Publications number 4516, October 1991.
- **NEN 5732.** Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de “purge and trap” methode en thermische desorptie. Determinación cromatográfica del contenido en hidrocarburos aromáticos volátiles y naftaleno e hidrocarburos halogenados volátiles mediante “purge and trap” por el método desorción térmica.
- **EPA 5030.** Purge and trap.
- **EPA 8010.** Halogenated volatile organics.
- **EPA 8020.** Aromatic volatile organics.
- **EPA 8021A.** Halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and electrolytic conductivity detectors in series: capillary column technique.
- **EPA 8260A.** Volatile organic compounds by gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique.
- **EPA 8000.** Gas chromatography.

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PROCEDIMIENTO NORMALIZADO

1. La muestra de suelo se conservará en recipiente de vidrio con lámina de teflón en la tapa, en oscuridad y refrigerada a 4 °C. Las muestras así conservadas pueden guardarse hasta 7 días.
2. Se realizará la determinación del porcentaje de humedad, con el fin de utilizar el dato para corregir los resultados obtenidos a peso seco. Para el ensayo de la humedad se utilizará el procedimiento descrito en esta guía metodológica de análisis químico.
3. Las muestras pueden ser extraídas en húmedo o bien después de un proceso de secado. La elección del secado de la muestra puede ser debida a la necesidad de realizar una molienda y/o un tamizado.
4. Cuando se realiza la extracción en húmedo se debe poner especial atención en lo referente a la homogeneidad de la muestra. Así mismo, para añadir el extractante polar se deberá tener en cuenta el porcentaje de humedad, ya que la cantidad adicionada debe ser suficiente para absorber toda el agua y además los compuestos polares.
5. Normalmente se pesarán entre 20 y 30 g. No obstante la cantidad de muestra procesada se elegirá en función de la concentración esperada.
6. Cuando se considere apropiado realizar un secado de la muestra previo a su procesamiento, la temperatura no deberá exceder los 40 °C en ningún momento.
7. El secado químico se realizará según lo descrito en la norma NEN 5730.
8. El secado al aire se realizará según lo recogido en la norma ISO 11464.
9. Para el secado en estufa se seguirá el procedimiento descrito en ISO 11464.
10. Si se requiere procesar toda la muestra recogida se realizará un molido hasta un tamaño de partícula menor de 2 mm, en caso contrario se tamizará la muestra recogiendo la fracción con un tamaño de partícula menor de 2 mm.
11. El procedimiento a seguir para realizar la criomolienda está descrito en la norma NEN 5730.
12. Cuando se deba realizar el molido de la muestra es necesario poner especial cuidado en no sobrecalentar el molino y en evitar las contaminaciones cruzadas entre muestras.
13. La norma de referencia para la extracción Soxhlet es la EPA 3540. Los disolventes de extracción, normalmente, serán, bien conjuntamente o uno detrás de otro, un disolvente polar (acetona), aproximadamente 200 ml (ver nota 4) y un disolvente apolar (éter de petróleo), unos

100 ml. Se pueden utilizar otros disolventes en función de las características de la matriz o de las necesidades del laboratorio. En todos los casos se deben realizar estudios de recuperación.

14. La norma a seguir para la realización de la extracción mediante agitación es la norma NEN 5731. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
15. La realización de la extracción mediante ultrasonidos se llevará a cabo según la norma EPA 3550. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
16. Se pueden utilizar otros métodos de extracción no recogidos en los apartados anteriores siempre que se tenga la certeza de su validez tanto para la matriz como para el parámetro. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
17. Antes de proceder a la concentración del extracto es preciso retirar el disolvente polar. Esto se realiza en un embudo de decantación adicionando 800 ml de agua y retirando la fase acuosa. El proceso se repite dos veces. Ver norma EPA 3510.
18. El extracto se concentra en dos pasos. Primero hasta aproximadamente 10 ml.
19. El procedimiento a seguir para concentrar con el aparato Kuderna-Danish se recoge en la norma NEN 5731.
20. Se pueden utilizar otros sistemas de concentración, por ejemplo, la destilación simple, el rotavapor, el concentrador centrífugo, etc. En todos los casos es necesario realizar estudios de recuperación que validen el método.
21. El segundo paso en el proceso de concentración es la reducción del extracto hasta aproximadamente 1 ml para lo que se utiliza una corriente de nitrógeno. Se debe tener especial cuidado en evitar salpicaduras y contaminaciones cruzadas entre las muestras.
22. Para la purificación del extracto se siguen las instrucciones recogidas en la norma NEN 5731. El enrascado final a 1 ml se realiza con un disolvente que sea compatible con la técnica analítica utilizada. Normalmente hexano para cromatografía de gases y acetonitrilo para HPLC, pero pueden usarse otros, como, diclorometano, pentano, etc.
23. La elección de la técnica analítica se realizará en función del límite de cuantificación precisado. Respetando las condiciones expuestas más arriba, 25 g de suelo y 1 ml de volumen final de extracto, los límites de cuantificación serán, aproximadamente, de 1 mg/kg para la cromatografía de gases y de 0,02 mg/kg para la cromatografía líquida de alta resolución. Estos límites pueden variar dependiendo del tipo de detector utilizado.
24. Para realizar el análisis y la cuantificación de los PAH's mediante cromatografía de gases se seguirán las instrucciones recogidas en la norma EPA 8100. Las modificaciones que se realicen a las condiciones descritas en la norma (columnas, inyectores, condiciones cromatográficas, etc.) deberán ser validadas antes de ser utilizadas para la obtención de resultados.
25. La medida de los PAH's por HPLC se realizará según la norma NEN 5731. Al igual que en el punto anterior, cualquier variación sobre la norma debe ser validada.
26. Cuando se mida el parámetro "hidrocarburos aromáticos policíclicos totales" o "PAH's totales" se cuantificarán los diez PAH's mencionados a continuación. No obstante utilizando la norma se pueden medir los dieciséis PAH's que se contemplan en la norma EPA 8100.

- Antraceno
 - Benzo(a)antraceno
 - Benzo(a)pireno
 - Benzo (ghi)perileno
 - Benzo(k)fluoranteno
 - Criseno
 - Fenantreno
 - Fluoranteno
 - Indeno(1,2,3-cd)pireno
 - Naftaleno
27. Las variables a considerar para la realización de los cálculos son el peso de muestra procesada, el volumen final del extracto y si fuese necesario la humedad calculada. Los resultados se darán en (peso/peso), es decir mg/kg o µg/kg, según la concentración hallada. Los cálculos se describen en la norma EPA 8100 (cromatografía de gases) y NEN 5731 (cromatografía líquida de alta resolución).

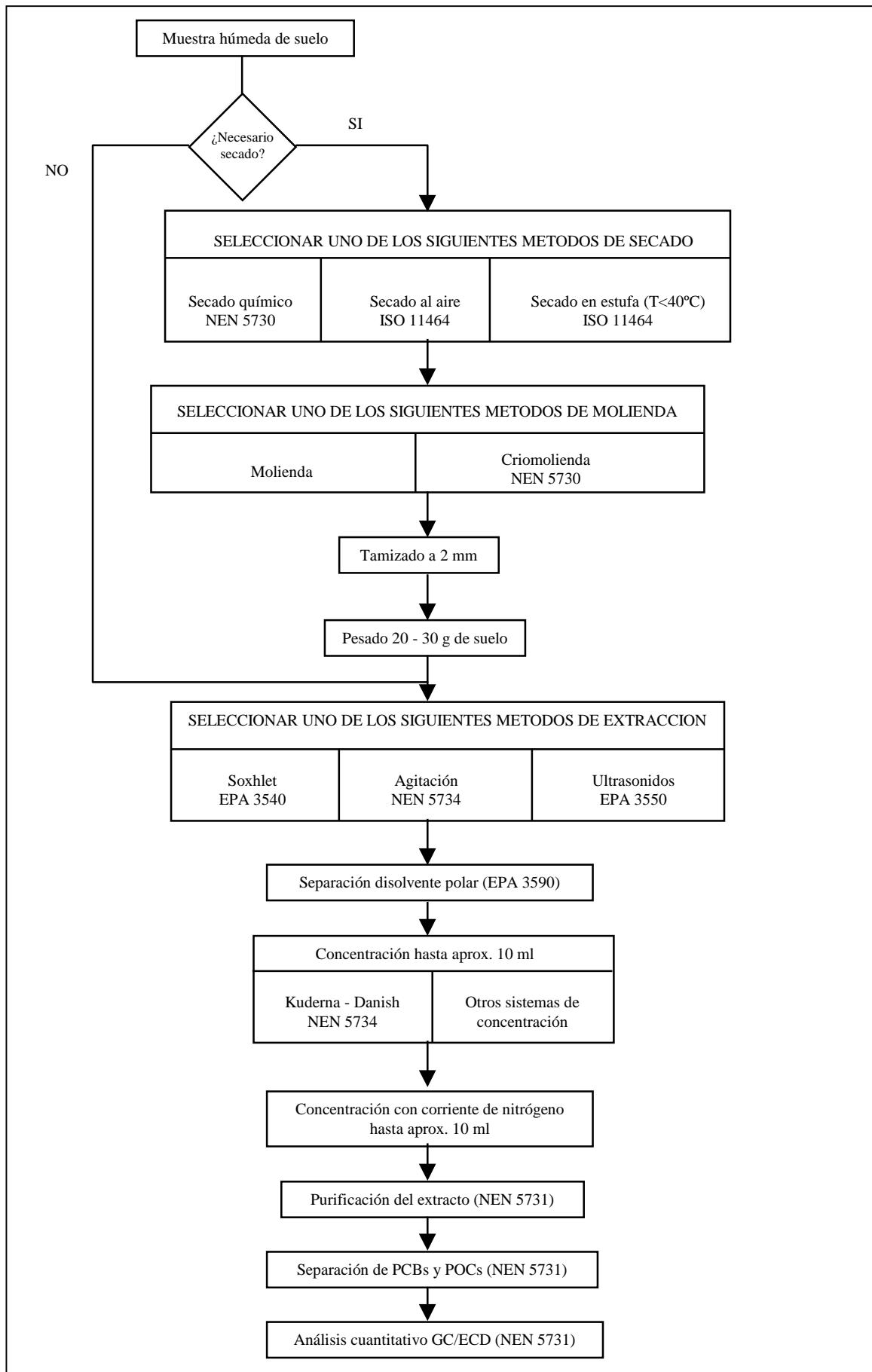
Nota. Los procedimientos de calidad que se pueden utilizar para garantizar la bondad de los resultados emitidos, se recogen en el apartado correspondiente de la guía metodológica de análisis químico, y en todo caso deberán adaptarse a lo recogido en el sistema de calidad del laboratorio respectivo.

2. BIBLIOGRAFIA

- "Acid-base partition cleanup". EPA 3650. 1986
- "Alumina column cleanup". EPA 3610. 1986
- "Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds". Milton L. Lee, Milos V. Novotny, Keith D. Bartle. Erickson. Academic Press 1981
- "Chemometrical evaluation of the PAH contamination in the sediments of the Gulf of Lion (France)". D. Domine, J. Devillers, P. Garrigues, H. Budzinski, M. Chastrette, W. Karcher. The Science of the total environment 155; 9-24. 1994
- "Cleanup". EPA 3600. 1986
- "Comparison of different extraction methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil". U. Hechler, J. Fischer, S. Plagemann. Fresenius J. Anal Chem. 351: 591-592. 1995
- "Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils". Gerry Rimer, Agripina Suarez. Journal of Chromatography A. 699 253-263. 1995
- "Computerized gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmetal samples". R.C. Lao, R.S. Thomas and J.L. Monkman. Journal of Chromatography, 112 681-700. 1975
- "Effects of Temperature and Pressure on Supercritical Fluid Extraction Efficiencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls". John J. Langenfeld y cols. Analytical Chemistry, Vol. 65 Nº 4 1993.
- "Evaluation of a new, effective method to extract polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples". A. Eschenbach, M. K.,stner, R. Bierl, G. Schaefer and B. Mahro. Chesmosphere, Vol, 28, No 4 p.p, 683-392,1994.
- "Evaluation of a new, effective method to extract Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from soli samples". A. Eschenbach y cols. Chemosphere, Vol. 18 Nº 4. 1994.
- "Extractability of polyyclic aromatic hydrocarbons form environmental matrices". Jørgen Jacob, Gernot Grimmer. Química Analítica 13 (Suppl 1): S119-S123. 1994
- "Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Highly Contaminated Soils Using Microwave Energy" Analyst, Vol. 120 pag1897-1904. july 1995
- "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils: A comparison between soxhlet, microwave and supercritical fluid extraction techniques". John R. Dean, I.J.

- Barnabas and I. A. Fowlis. Analytical Proceeding Including Analytical Communications, Vol 32. August 1995
- "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils using microwave energy". Ian J. Barbadas, John R. Dean, Ian a Foslis and Susan P. Owen. Analyst, July 1995, Vol. 120.
 - "Florisil column cleanup". EPA 3620. 1986
 - "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile organics: Capillary Column Technique". EPA 8270. 1986.
 - "Gas Chromatography". EPA 8000. 1986.
 - "Gel permeation cleanup". EPA 3640. 1986
 - "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Jointly determinable substances (group F) - Part 8: Determination of 6 polynuclear aromatic hydrocabons (PAH) in water by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection (F 8)". DIN 38407-8.1995.
 - "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge an sediments (group S) - Part 21: Determination of 6 polynuclear aromatic hydrocabons (PAH) by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection (S 21)". DIN 38414-21.1996.
 - "Inter-laboratory comparison of methods used for analysing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in soil samples". Iris Blankenhorn y cols. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 343. 1992.
 - "Liquid Chromatographic analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons with diode array detection". Michael W. Dong and Arthur Greenberg. Journal of liquid chromatography, 11(9&10), 1887-1905 (1988)
 - "On-Site detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils by thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry". Albert Robbat, JR. Tyng-Yun Liu, and Brian M. Abraham. Anal Chem.1992, 64, 1477-1483.
 - "Optimization of parameters for the gas chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons". W.R. Trevelin, L.H. Vidal, M.D. Landgraf, I.C.E. Silva and M.O.O. Rezende. Analytica Chimica Acta, 268 (1992)67-71.
 - "Optimization of parameters in supercritical fluid extracion of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil samples". Susanne Reindi and Frank H.Fler. Anal. Chem. 1994,66,1808-1816.
 - "Organic analytes" EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste. Chapter Four
 - "Organic Extraction and Sample Preparation". EPA 3500. 1986.
 - "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons". EPA 8100. 1986.
 - "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons". EPA 8310. 1986.
 - "Silicagel cleanup". EPA 3630.1986
 - "Soil sampling". Fresenius J Anal. Chem. 348: 86-100. 1994
 - "Soxhlet Extraction". EPA 3540. 1986.
 - "Suelo. Determinación de la concentración de diez hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante cromatografía líquida de alta presión". NEN 5731. 1992
 - "Suelo. Pretratamiento de muestras para la determinación de parámetros orgánicos en suelo" NVN 5730 1991
 - "Supercritical-fluid extraction of soil samples and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by HPLC". B. Wenlawiak, C. Rathmann, and A. Teuber. Fresenius J. Anal Chem 344:497-500. 1992
 - "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Jointly determinable substances (group F) - Part 18: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection (F 18)". DIN 38407-18.1996.
 - "Sonication Extraction". EPA 3550. 1986.

3. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) en muestras de suelo

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FENOLES EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

ÍNDICE DE FENOLES

Se propone la siguiente metodología:

- I. Disgregar mediante agitación entre 20 y 50 g. de suelo húmedo (en función de la concentración esperada) en 500 ml. de agua destilada, en recipiente cerrado.

La suspensión formada se analizará según se indica en el apartado II considerando que se comportará de forma similar a una muestra acuosa.

- II. Determinación del índice de fenol en la suspensión acuosa.

El procedimiento que a continuación se describe está basado en la norma ISO 6439 para aguas y ha sido adoptada, ante la inexistencia de normativa específica para esta determinación en muestras de suelo, bajo el supuesto de que puede ser aplicada a una suspensión acuosa obtenida según el apartado I.

El índice de fenol en la suspensión acuosa es una concentración, expresada en miligramos de fenol por litro, de diferentes compuestos fenólicos (derivados hidroxi del benceno y sus análogos), basada en el color que producen cuando reaccionan con la 4-aminoantipirina de acuerdo con el procedimiento. Hay dos métodos específicos para la determinación del índice de fenol.

Después de una destilación previa, las muestras son analizadas de acuerdo con los siguientes métodos:

Método A : método de colorimetría directa. Este método es capaz de medir el índice de fenol en muestras que contienen más de 0,10 mg/l en la fase acuosa (sin extracción con cloroformo), usando fenol como estándar;

Método B : método de extracción con cloroformo. Este método es capaz de medir el índice de fenol sin dilución desde 0,002 mg/l a 0,10 mg/l cuando se extrae el producto final y se concentra en la fase de cloroformo, usando fenol como estándar.

MÉTODO A - COLORIMETRÍA DIRECTA

1. INTRODUCCIÓN

Consiste en separar los compuestos fenólicos de las posibles impurezas presentes en la suspensión acuosa por medio de una destilación. Debido a que la velocidad de volatilización de los compuestos fenólicos es gradual, la destilación se continúa hasta completar el total del volumen de la suspensión acuosa.

La reacción de los compuestos fenólicos destilados con 4-aminoantipirina (2.1) con un pH de 10,0 ± 0,2 en presencia de hexacianoferrato (III) de potasio (2.14), forma una antipirina coloreada.

La medida de absorbancia se realiza a 510 nm. El índice de fenol se expresa como miligramos de fenol (C_6H_5OH) por litro de la suspensión acuosa.

El mínimo detectable es equivalente a 0,01 mg de fenol cuando se emplean 100 ml del destilado en celdas de 50 mm.

2. REACTIVOS

Durante el análisis, se utiliza sólo reactivos de grado analítico reconocido y sólo agua destilada.

2.1 Disolución de 4 - aminoantipirina 20 g/l.

Disolver 2,0 g de 4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$) en agua y enrasar a 100 ml.

Preparar la disolución justo antes de usar. Si aparecen partículas rojas, la disolución se debe desechar.

2.2 Disolución de cloruro amónico 20 g/l.

Disolver 20 g de cloruro amónico (NH_4Cl) en agua y enrasar a 1000 ml.

2.3 Hidróxido amónico, d= 0,90 g/ml

2.4- 2,3 dihidroxibutanodioato sódico potásico, solución tampón, pH=10

Disolver 34 g de cloruro amónico y 200g de 2,3-dihidroxibutanodioato sódico potásico en 700 ml de agua. Añadir 150 ml de hidróxido amónico (2.3) y enrasar a 1000 ml con agua.

2.5 Sulfato de cobre (II), pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

2.6 Disolución de sulfato de cobre (II), 100 g/l.

Disolver 190 g de sulfato de cobre (II) pentahidratado (2.5) en agua y enrasar a 1000 ml.

2.7 Ácido clorhídrico, d = 1,19 g/l.

2.8 Indicador, naranja de metilo.

Disolver 0,5 g de naranja de metilo en agua y enrasar a 1000 ml.

2.9 Disolución stock de fenol 1,00 g/l.

Precaución - Evitar el contacto del fenol con la piel.

Disolver 1,00 g de fenol en agua recientemente hervida y enfriada, en un matraz de 1000 ml y enrasar con la misma agua.

La disolución es estable durante aproximadamente 1 semana.

Nota. Si es necesario, la concentración de fenol se puede comprobar con una valoración, de acuerdo con el procedimiento descrito en el anexo.

2.10 Solución estándar de fenol, correspondiente a 0,01 g de fenol por litro.

Diluir 10,0 ml de la solución stock de fenol (2.9) en 1000 ml de agua recientemente hervida y enfriada. 1 ml de esta solución estándar contiene 0,01 mg de fenol.

Preparar esta disolución en el mismo día de su utilización.

2.11 Solución estándar de fenol, correspondiente a 0,001 g de fenol por litro.

Diluir 50 ml de la disolución estándar de fenol (2.10) en un matraz de 500 ml con agua recientemente hervida y enfriada 1 ml de esta disolución contiene 0,001 mg de fenol.

Preparar esta disolución dos horas antes de utilizarla.

2.12 Ácido fosfórico, d = 1,70 g/ml

2.13 Disolución 1 + 9 de ácido fosfórico.

Mezclar 1 parte en volumen de ácido fosfórico (2.12) con 9 partes en volumen de agua.

2.14 Disolución de hexacianoferrato (III) de potasio 80 g/l.

Disolver 8,0 g de hexacianoferrato (III) de potasio en agua y enrasar a 100 ml. Filtrar si es necesario. Preparar esta disolución antes de una semana previo a su utilización.

2.15 Sulfato de sodio, anhidro y granular.

2.16 Reactivos especiales para destilados turbios.

2.16.1 Disolución 0,5 mol/l de ácido sulfúrico.

2.16.2 Cloruro de sodio.

2.16.3 Disolución 2,5 mol/l de hidróxido de sodio.

Disolver 10 g de NaOH en 100 ml de agua.

2.16.4 Cloroformo.

Precaución - El cloroformo es tóxico y cancerígeno. No inhalar sus vapores. Evitar el contacto con la piel y los ojos.

3. APARATOS

3.1 pH-metro y electrodos adecuados.

3.2 Aparato de destilación, de vidrio de un litro, con un condensador Graham o equivalente.

3.3 Espectrofotómetro, adecuado para usar a 510 nm y utilizar una celda que dé una longitud de paso de 10 mm a 100 mm. El tamaño de la celda dependerá de la absorbancia de las disoluciones y de las características del espectrofotómetro. En general, si las absorbancias son mayores que 1,0 con una cierta celda, se debería usar la siguiente más pequeña.

4. DESTILACIÓN PRELIMINAR

- 4.1** Transferir los 500 ml de la suspensión acuosa al aparato de destilación. Destilar 400 ml de la muestra. Parar la destilación y cuando cese la ebullición, añadir 100 ml de agua al recipiente de destilación. Continuar la destilación hasta el total de 500 ml (es posible destilar volúmenes más pequeños).
- 4.2** Si el destilado está turbio, se acidifica con ácido fosfórico (2.13) a un pH entre 1 y 2, se añade 5 ml de la disolución de sulfato de cobre (II) (2.6) y luego se destila otra vez. Con la segunda destilación, normalmente se elimina la turbidez. Sin embargo, si con la segunda destilación se queda también turbia, se extrae otra muestra como se describe en 4.3.
- 4.3** Extraer tan rápido como sea posible una alícuota de la muestra de 500 ml. Añadir 4 gotas de naranja de metilo (2.8) y suficiente ácido sulfúrico (2.16.1) para acidificar la solución. Llevar a un embudo de decantación y añadir 150 g de cloruro de sodio (2.16.2). Extraer con 5 porciones de cloroformo, empezando con un volumen de 40 ml, y luego con 4 volúmenes de 25 ml. Separar la parte de cloroformo después de cada extracción y mezclar los extractos de cloroformo en un segundo embudo de decantación. Extraer con 3 porciones de la disolución de hidróxido de sodio (2.16.3), empezando con un volumen de 4,0 ml y luego con 2 volúmenes de 3,0 ml. Separar la disolución de hidróxido de sodio después de cada extracción. Juntar los extractos alcalinos, calentar en un baño de agua hasta que el cloroformo se haya eliminado, luego enfriar y enrasar a 500 ml con agua. Despues se realiza la destilación como se describe en 4.1.

Nota. En algunos casos, con alta concentración de compuestos fenólicos, se puede elevar la temperatura durante la extracción.

5. PROCEDIMIENTO

5.1 Alícuotas

Verter 100 ml del destilado, o una parte alícuota que contenga menos de 0,5 mg de fenol diluido en 100 ml, en un vaso de precipitados de 250 ml. Si la muestra contiene más de 0,5 mg de fenol, debe usarse una parte alícuota. La alícuota más pequeña que contenga menos de 0,5 mg de fenol, es de 10 ml. El destilado y todas las disoluciones que se van a utilizar, deben estar a temperatura ambiente.

5.2 Blanco

Se efectúa el blanco simultáneamente con la determinación, sustituyendo la alícuota por 100 ml de agua.

5.3 Calibración

La preparación de las disoluciones patrón, se realizan de la siguiente manera. Se preparan 7 matraces de 500 ml, conteniendo 0 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 150 ml, 200 ml y 250 ml de la disolución estándar de fenol. Se enrasan con agua. Todas las disoluciones deben estar a temperatura ambiente. Estas disoluciones se tratan de acuerdo con el apartado 4.1.

5.3.1 Formación del compuesto absorbente.

Para la formación del compuesto absorbente de las disoluciones patrón, se sigue el procedimiento descrito en el apartado 5.4.

5.3.2 Medidas espectrométricas

Después de 15 minutos, llevar las disoluciones a la celda de absorción y medir la absorbancia de cada disolución a 510 nm usando agua, en la celda de referencia.

5.3.3 Representación gráfica

Representar las absorbancias frente a las correspondientes masas, de fenol en miligramos.

5.4 Determinación

Añadir 5 ml de la disolución tampón (2.4) a cada alícuota (5.1) o añadir 5 ml de la solución de cloruro de amonio (2.2) a cada una; ajustar el pH a $10 \pm 0,2$ con hidróxido de amonio (2.3). Añadir 2,0 ml de la disolución de 4-aminoantipirina (2.1), mezclar inmediatamente, luego añadir 2,0 ml de la disolución de hexacianoferrato (III) de potasio (2.14) y mezclar de nuevo.

Después de 15 minutos, medir la absorbancia de cada disolución en la celda a la longitud de onda de máxima absorbancia (510 nm) usando agua en la celda de referencia. Por referencia al gráfico de calibración, calcular la masa en mg de fenol equivalente a los compuestos fenólicos en la alícuota, después de restar el aporte del blanco (5.2).

6. RESULTADOS

El índice de fenol, expresado en miligramos por litro, se calcula mediante la siguiente fórmula :

$$\frac{M}{V_0} \cdot 1000$$

donde:

M masa, en miligramos, del fenol equivalente a los compuestos fenólicos en la alícuota, obtenidos a partir de la curva de calibrado.

V_0 volumen, en mililitros, de la alícuota.

El índice de fenol referido a la cantidad de suelo en mg/kg:

$$I.F = \frac{M}{V_0} \cdot 1000 \cdot \frac{v}{W}$$

donde:

I.F. índice de fenol, en mg de fenol/kg de suelo húmedo.

v volumen en litros, de agua que se añade para disgregar el suelo, ($v = 500$ ml).

W peso de suelo húmedo, en kg (entre 0,02 y 0,05 kg).

Posteriormente, este índice se referirá a muestra seca, por lo que será necesario determinar el grado de humedad de la muestra.

7. INCONVENIENTES

A continuación se indica una serie de posible interferencias en la determinación de los compuestos fenólicos en muestras de agua y/o sus soluciones. Si bien no hay constancia de su aplicabilidad o extrapolación en el análisis de muestras de suelo, se ha considerado de interés referenciarlas dejando su posible aplicación al criterio de cada laboratorio y en función de la naturaleza de las muestras.

Algunas interferencias comunes que pueden estar en el agua, y deben ser eliminadas, son posibles bacterias que descomponen los fenoles, agentes oxidantes, sustancias reductoras, y las fuertes condiciones alcalinas de la muestra. La degradación biológica se inhibe con la adición de sulfato de cobre (II) (2.5) a la muestra. Acidificar con ácido fosfórico (2.13) asegura la presencia de iones cobre (II) y elimina cualquier cambio químico, resultado de la presencia de las fuertes condiciones alcalinas. Cualquier procedimiento para eliminar estas sustancias puede producir la pérdida o eliminación de ciertos tipos de compuestos fenólicos.

Debido a esto, algunas aguas residuales altamente contaminadas, requieren técnicas especializadas para la eliminación de estas sustancias y recuperar los compuestos fenólicos. Hay algunos métodos para la eliminación de estas sustancias.

Agentes oxidantes

Si la muestra huele a cloro, o si se elimina iodo del ioduro de potasio en la acidificación de la muestra, indica que hay agentes oxidantes que deben ser eliminados inmediatamente después de la toma de muestra. Para ello se añade una solución de ácido ascórbico para la eliminación de las sustancias oxidantes. Un exceso de ácido ascórbico no interfiere si se elimina en el proceso de destilación.

Aceites y alquitranes

Si la muestra contiene alguna de estas sustancias, puede que los compuestos fenólicos se disuelvan en ellas. Para solucionar el problema, se realiza una extracción alcalina en ausencia de sulfato de cobre (II). Se ajusta el pH de la muestra entre 12 y 12,5 con hidróxido de sodio (2.16.3) para evitar la extracción de compuestos fenólicos. Se extrae la mezcla con tetracloruro de carbono tan rápido como sea posible.

Desechar la parte con tetracloruro de carbono. Eliminar cualquier resto de tetracloruro de carbono en la fase acuosa de la muestra, por ejemplo calentando suavemente, o ajustando el pH a 4,0, con ácido fosfórico (2.13).

Compuestos de azufre

Son sustancias que pueden interferir en la determinación del índice de fenol, ya que eliminan sulfuro de hidrógeno en la acidificación. El tratamiento con sulfato de cobre (II) para acidificar la muestra, normalmente, elimina este problema. Por tanto, se añade una cantidad suficiente de la disolución de sulfato de cobre (II) (2.6), hasta que de un color azul a la muestra o hasta que no se forme más precipitado de sulfato de cobre (II), después se acidifica la muestra con ácido fosfórico (2.12) hasta justo la acidez del naranja de metilo (2.8).

Agentes reductores

En presencia de estas sustancias, se añade un exceso de hexacianoferrato (III) de potasio (2.14).

Aminas

Bajo las específicas condiciones de reacción, algunas aminas pueden ser determinadas como fenoles y esto hace que los valores sean demasiado altos. Para minimizar el efecto se destila por debajo de un pH de 0,5.

MÉTODO B - EXTRACCIÓN CON CLOROFORMO

1. INTRODUCCIÓN

Consiste en separar los compuestos fenólicos de las impurezas de la suspensión acuosa por destilación. La velocidad de volatilización de los compuestos fenólicos es gradual, por lo que la destilación se continúa hasta completar el total del volumen de la suspensión acuosa. La reacción de los compuestos fenólicos con 4-aminoantipirina a un pH $10,0 \pm 0,2$ en presencia de hexacianoferrato (III) de potasio, forma un derivado de antipirina coloreada.

Se extrae este compuesto coloreado de la suspensión acuosa con cloroformo y se mide la absorbancia a 460 nm. El índice de fenol se expresa en miligramos de fenol por litro se suspensión acuosa.

Para la medida espectrométrica, la cantidad mínima detectable es equivalente a 0,005 mg de fenol cuando la alícuota se extrae con 25 ml de cloroformo y se mide en una celda de 50 mm, o cuando se extrae con 50 ml de cloroformo y se mide en una celda de 100 mm. El índice mínimo de fenol detectable es 0,002 mg/l en los 500 ml del destilado.

2. REACTIVOS

Ver método A apartado 2.

3. APARATOS

Además de los aparatos utilizados en el método A, se requieren los siguientes:

- Espectrómetro como en el Método A, pero adecuado para usarlo a 460 nm.
- Un embudo Büchner, con disco de vidrio poroso, con poros gruesos, o filtro separador.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Alícuotas

Se añaden los 500 ml del destilado, o una cantidad adecuada que no contenga más que 0,05 mg de fenol diluido en 500 ml, a un vaso de precipitados de 1 litro. Es necesario realizar unas pruebas para determinar el volumen de la alícuota adecuado. La alícuota más pequeña que contiene menos de 0,05 mg de fenol es de 50 ml. El destilado y todas las disoluciones deben estar a temperatura ambiente.

4.2 Blanco

Se realiza el blanco paralelamente con la determinación, sustituyendo la alícuota por 500 ml de agua.

4.3 Calibración

Se preparan unas disoluciones patrón para la calibración, en 9 matraces de 500 ml, conteniendo 0 ml, 1ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml, 40 ml y 50 ml de la disolución estándar de fenol (2.11). Se enrasa con agua. Todas las disoluciones deben estar al temperatura ambiente. Estas disoluciones se tratan de acuerdo con el apartado 4.1 del método A.

4.3.1 Formación del compuesto absorbente

Se realiza de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.4 del presente método B.

4.3.2 Medidas espectrométricas

Se mide la absorbancia de cada disolución a 460 nm, usando cloroformo en la celda de referencia.

4.3.3 Representación gráfica

Se representan las absorbancias frente a las correspondientes masas, en mg, de fenol.

4.4 Determinación

Añadir 20 ml de la disolución tampón (ver 2.4 método A) a cada alícuota (4.1) y ajustar el pH a 10,0 ± 0,2 con hidróxido de amonio (ver 2.3 método A) si es necesario. Se lleva cada mezcla, a un embudo de decantación de 1 litro. Se añaden 3,0 ml de la disolución de 4-aminoantipirina (ver 2.1 método A), mezclar inmediatamente, luego añadir 3,0 ml de la disolución de hexacianoferrato (III) de potasio (ver 2.14 método A), y mezclar inmediatamente. Se deja 15 min para que se formen los compuestos absorbentes.

Añadir exactamente 25 ml de cloroformo (ver 2.16.4 método A) a cada embudo de decantación si se usan celdas de 10 mm a 50mm, en el espectrómetro. Se añade 50 ml si se usa una celda de 100 mm. Agitar vigorosamente los embudos de decantación durante 1min, y dejar que las fases se separen.

Filtrar cada extracto de cloroformo a través del Büchner conteniendo 5 g de sulfato de sodio, o a través de un filtro separador o algún otro sistema que elimine las trazas de agua, y echarlos en un recipiente de 25 ml. Llevar a un volumen con cloroformo. Usar recipientes de 50 ml si se usan celdas de 10 mm. La medida debe de realizarse en un plazo de 1 hora.

Usando el cloroformo, ajustar el espectrómetro a cero de absorbancia a 460 nm.

Medir la absorbancia del blanco y de las muestras, a la misma longitud de onda. Calcular la masa con el gráfico de calibrado, en miligramos de fenol, equivalente a los compuestos fenólicos de las alícuotas después de restar el blanco.

5. RESULTADOS

El índice de fenol expresado en miligramos por litro de la suspensión acuosa se calcula por la siguiente fórmula:

$$\frac{M}{V_0} \cdot 1000$$

donde:

M masa, en miligramos de fenol equivalente a los compuestos fenólicos de las alícuotas, obtenidos a partir de la curva de calibrado.

V₀ volumen, en mililitros , de la muestra ensayada.

El índice de fenol referido a la cantidad de suelo húmedo en mg/kg es:

$$I.F = \frac{M}{V_0} \cdot 1000 \cdot \frac{v}{W}$$

donde :

v volumen en litros, de agua añadida para disgregar el suelo.

W peso de suelo húmedo, en kg.

Posteriormente el índice de fenol se referirá a muestra seca, por lo que será necesario determinar el grado de humedad de la muestra.

6. INCONVENIENTES

Ver método A, apartado 7.

ANEXO. COMPROBACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN STOCK DE FENOL

A 100 ml de agua contenidos en un recipiente de 500ml con tapón esmerilado, añadir 50,0 ml de la disolución stock de fenol y 10,0 ml de una disolución 1/60 mol/l bromato-bromuro preparada de sales de sodio. Inmediatamente añadir 5 ml de ácido clorhídrico y agitar suavemente. Si el color marrón del bromo libre no persiste, añadir porciones de 10,0 ml de la solución de bromato-bromuro hasta que el color persista. Mantener el recipiente tapado y dejar reposar durante 10 min; luego añadir aproximadamente 1g de ioduro de potasio. Normalmente se usan 4 porciones de 10 ml de la disolución de bromato-bromuro, si la disolución stock contiene 1000 mg de fenol por litro.

Preparar un blanco de la misma manera, usando agua y 10,0 ml de la disolución 1/60 mol/l de bromato-bromuro.

Valorar el blanco y la muestra hasta el punto final con 0,0125 mol/l de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.

La concentración, expresada en miligramos por litro, de la disolución de fenol está dada por la fórmula:

$$C = 7,842 (V_1 V_2 - V_3)$$

donde :

C concentración de la disolución

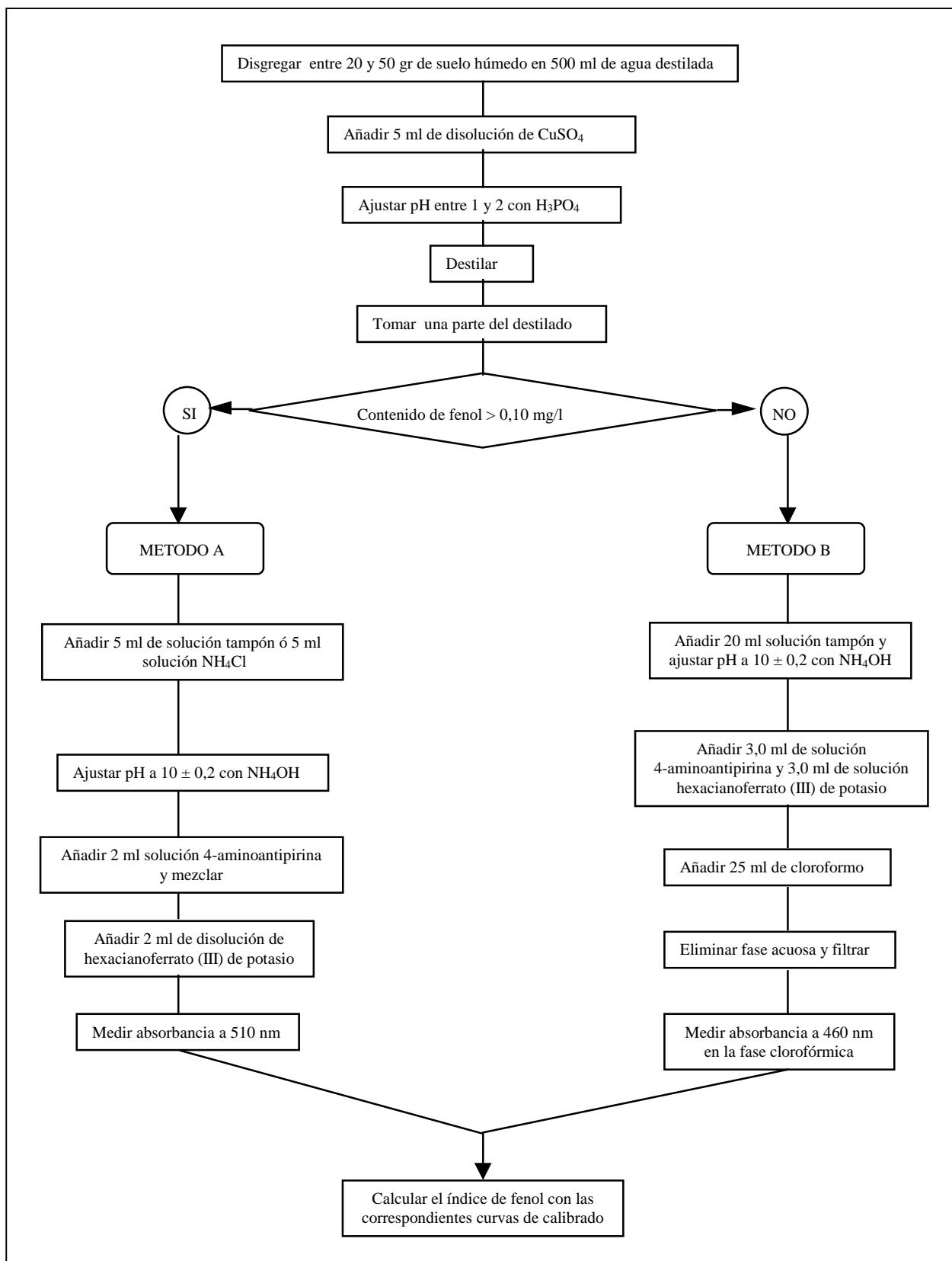
V_1 volumen, de tiosulfato usado en la valoración del blanco, en ml.

V_2 volumen de la disolución de bromato-bromuro añadido a la alícuota, en ml.

V_3 volumen de tiosulfato usado en la valoración de la muestra, en ml.

(El método propuesto permite medir concentraciones en suelo inferiores a los límites establecidos en los estándares de calidad de suelos para la CAPV)

ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación del índice de fenol en muestras de suelo

FENOLES INDIVIDUALES

La metodología para la determinación de fenoles individuales es muy amplia y ofrece múltiples posibilidades, por lo que no se va a proceder a su procedimentación exhaustiva sino a un resumen de la misma.

Se toma una porción representativa de muestra húmeda y se mezcla con sulfato sódico anhidro para su secado. A continuación se procede a la extracción de los compuestos fenólicos mediante uno cualquiera de los siguientes métodos (la selección del método será función de la disponibilidad en el laboratorio):

- Extracción soxhlet: se emplean como disolventes acetona/hexano (1:1), cloruro de metileno/acetona (1:1), cloruro de metileno o tolueno/metanol (1:1). Los detalles del método se describen en EPA 3540.
- Extracción por ultrasonidos: el procedimiento se describe en el método EPA 3550, siendo uno de los extractantes propuestos la mezcla hexano/acetona (1:1).
- Extracción mediante soxhlet automatizado (soxtec): es un sistema con gran analogía al soxhlet pero de mayor rapidez, ya que la muestra está en contacto directo con el disolvente caliente (consultar EPA 3541).

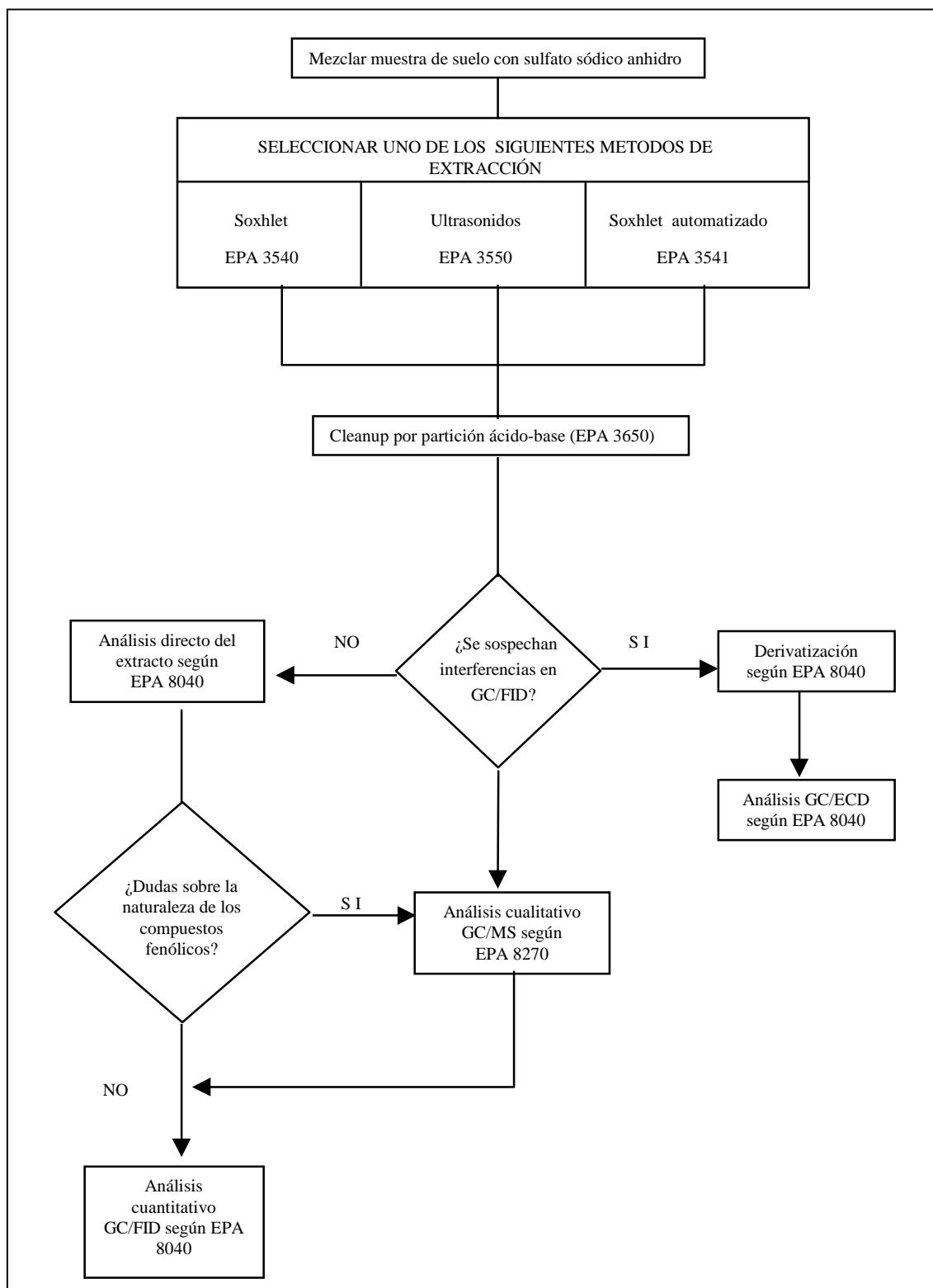
Al extracto resultante se le aplica un cleanup consistente en una partición ácido-base descrita en EPA 3650. En este proceso se añade al extracto orgánico agua fuertemente básica y se procede a una extracción líquido-líquido. La fase acuosa, conteniendo los fenoles, se separa, se acidifica y se extrae con cloruro de metileno; esta última fase orgánica contendrá los compuestos fenólicos. Dicha fase orgánica, una vez concentrada, será objeto del análisis cuantitativo.

En principio, se optará por la analítica más sencilla, consistente en el análisis directo del extracto mediante Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (GC/FID); este método se halla extensamente descrito en EPA 8040. Si existe alguna duda en la naturaleza de alguno/os de los compuestos fenólicos, puede confirmarse su identidad mediante el análisis cualitativo del extracto por Cromatografía de Gases con Detector de Masas (GC/MS) según se detalla en EPA 8270.

El método propuesto permite medir concentraciones en suelo inferiores a los límites establecidos en los estándares de calidad de suelos para la CAPV; en algún caso -en función del tipo de fenol y del tipo de matriz- pudiera ser necesaria una derivatización, ya que este es un método más sensible que el análisis directo. En este caso se procederá a la adición del agente de derivatización (bromuro de pentafluorobenzoilo y 18-crown-6-eter disueltos en 2-propanol) y al análisis de los correspondientes derivados halogenados por Cromatografía de Gases con Detector de Captura de Electrones (GC/ECD), estando el método descrito en EPA 8040.

A continuación se adjunta un esquema que refleja el procedimiento propuesto para el análisis de los compuestos fenólicos.

ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de fenoles individuales en muestras de suelo

BIBLIOGRAFÍA

- **ISO 6439** Second Edition 1990-05-15. "Water quality. Determination of phenol index 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation".
- **EPA 8040.** "Phenols by Gas Chromatography" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- "Contaminación y Depuración de Suelos". Instituto Tecnológico Geominero de España. pág. 59-69. 1995
- "Phenol" Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) pág. 1-3.1989.
- "Cresols". Agency for toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). pág. 1-3. September 1995.
- "Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment" Wan-Ying Shiv, Kuo-Ching Ma. Chemosphere, Vol. 29, nº6, pág. 1155- 1224. 1994
- "Cresols, xylenols and cresylic acid" Eric Linah Chemical Economics Handbook. 1994.
- **ASTM-D-1783-87.** "Standard Test Methods for Phenolic compounds in water"
- **DIN 38409-H-16.** Jun. 1984. "Summarische Wirkungs un Stoffkenngrößwen. Bestimmung des Phenol-Index".
- **SM 5530-Phenols.** "Standard Methods for the examination of water and wastewater" 17th Edition 1989.
- **EPA 9065A** "Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)"(Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 9066A** "Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation)" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 9067A** "Phenolics (Spectrophotometric, MBTH with Distillation)" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 8270B** "Semivolatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Capillary column Technique" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **NEN 5736,** "Determinación por Cromatografía de Gases del Contenido de Fenoles Clorados en suelo". Mar, 1992
- **VPRC85-14** "Guía práctica provisional de suelos. Determinación de Clorofenoles en suelo y agua subterránea".
- **EPA 3540** "Soxhlet extraction" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 3650** "Ultrasonic Extraction" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 3650** "Acid-Base Partition Cleanup" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 8000** "Gas Chromatography" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).
- **EPA 3541** "Automated Soxhlet Extraction" (Test Methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW 846 third edition, final update II and IIA).

Calidad del Suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE POLICLOROBIFENILOS Y PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. PROCEDIMIENTO NORMALIZADO

1. La muestra de suelo se conservará en recipiente de vidrio con lámina de teflón en la tapa, en oscuridad y refrigerada a 4 °C. Las muestras así conservadas pueden guardarse hasta 7 días.
2. Se realizará la determinación del porcentaje de humedad, con el fin de utilizar el dato para corregir los resultados obtenidos a peso seco. Para el ensayo de la humedad se utilizará el procedimiento descrito en esta guía metodológica de análisis químico.
3. Las muestras pueden ser extraídas en húmedo o bien después de un proceso de secado. La elección del secado de la muestra puede ser debida a la necesidad de realizar una molienda y/o un tamizado.
4. Cuando se realiza la extracción en húmedo se debe poner especial atención en lo referente a la homogeneidad de la muestra. Así mismo, para añadir el extractante polar se deberá tener en cuenta el porcentaje de humedad, ya que la cantidad adicionada debe ser suficiente para absorber toda el agua y además los compuestos polares.
5. Normalmente se pesarán entre 20 y 30 g. No obstante la cantidad de muestra procesada se elegirá en función de la concentración esperada.
6. Cuando se considere apropiado realizar un secado de la muestra previo a su procesamiento, la temperatura no deberá exceder los 40 °C en ningún momento.
7. El secado químico se realizará según lo descrito en la norma NEN 5730.
8. El secado al aire se realizará según lo recogido en la norma ISO 11464.
9. Para el secado en estufa se seguirá el procedimiento descrito en ISO 11464.
10. Si se requiere procesar toda la muestra recogida se realizará un molido hasta un tamaño de partícula menor de 2 mm, en caso contrario se tamizará la muestra recogiendo la fracción con un tamaño de partícula menor de 2 mm.
11. El procedimiento a seguir para realizar la criomolienda está descrito en la norma NEN 5730.
12. Cuando se deba realizar el molido de la muestra es necesario poner especial cuidado en no sobrecalentar el molino y en evitar las contaminaciones cruzadas entre muestras.
13. La norma de referencia para la extracción Soxhlet es la EPA 3540. Los disolventes de extracción, normalmente, serán, bien conjuntamente o uno detrás de otro, un disolvente polar

(acetona), aproximadamente 200 ml (ver nota 4) y un disolvente apolar (éter de petróleo), unos 100 ml. Se pueden utilizar otros disolventes en función de las características de la matriz o de las necesidades del laboratorio. En todos los casos se deben realizar estudios de recuperación.

14. La norma a seguir para la realización de la extracción mediante agitación es la norma NEN 5734. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
15. La realización de la extracción mediante ultrasonidos se llevará a cabo según la norma EPA 3550. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
16. Se pueden utilizar otros métodos de extracción no recogidos en los apartados anteriores siempre que se tenga la certeza de su validez tanto para la matriz como para el parámetro. En lo referente a los disolventes ver nota 13.
17. Antes de proceder a la concentración del extracto es preciso retirar el disolvente polar. Esto se realiza en un embudo de decantación adicionando 800 ml de agua y retirando la fase acuosa. El proceso se repite dos veces. Ver norma EPA 3510.
18. El extracto se concentra en dos pasos. Primero hasta aproximadamente 10 ml.
19. El procedimiento a seguir para concentrar con el aparato Kuderna-Danish se recoge en la norma NEN 5734.
20. Se pueden utilizar otros sistemas de concentración, por ejemplo, la destilación simple, el rotavapor, el concentrador centrífugo, etc. En todos los casos es necesario realizar estudios de recuperación que validen el método.
21. El segundo paso en el proceso de concentración es la reducción del extracto hasta aproximadamente 1 ml para lo que se utiliza una corriente de nitrógeno. Se debe tener especial cuidado en evitar salpicaduras y contaminaciones cruzadas entre las muestras.
22. Para la purificación del extracto se siguen las instrucciones recogidas en la norma NEN 5734. El enrase final a 1 ml se realiza con un disolvente que sea compatible con la técnica analítica utilizada. Normalmente hexano, pero pueden usarse otros disolventes, como, diclorometano, pentano, etc.
23. La separación de los policlorobifenilos de los plaguicidas organoclorados se hace según lo descrito en la norma NEN 5734. En este apartado la norma recoge, así mismo, la eliminación de la interferencia producida por el azufre que se halla podido extraer de suelos anaerobios. El método utilizado es el del TBA-sulfito, es posible utilizar otros, por ejemplo, el tratamiento con cobre, siempre que se validen los resultados.
24. Para realizar el análisis y la cuantificación de los PCB's mediante cromatografía de gases se seguirán las instrucciones recogidas en la norma NEN 5734. Las modificaciones que se realicen a las condiciones descritas en la norma (columnas, inyectores, condiciones cromatográficas, detectores, etc.) deberán ser validadas antes de ser utilizadas para la obtención de resultados.
25. El parámetro "Bifenilos Policlorados totales" o "PCB's totales" comprenderá la cuantificación de los siguientes siete PCB's:
 - PCB 28 2,4-4' triclorobifenilo
 - PCB 52 2,5-2',5' tetraclorobifenilo
 - PCB 101 2,4,5-2',5' pentaclorobifenilo

- PCB 118 2,4,5-3',4' pentaclorobifenilo
 - PCB 138 2,3,4-2',4',5' hexaclorobifenilo
 - PCB 153 2,4,5-2',4',5' hexaclorobifenilo
 - PCB 180 2,3,4,5-2',4',5' heptaclorobifenilo
26. El método descrito es aplicable al ensayo de los plaguicidas organoclorados que se mencionan a continuación. Si fuera necesario aplicar este método a otros plaguicidas organoclorados, por ejemplo, el δ-hexaclorociclohexano, el método deberá ser validado a fin de comprobar su utilidad en cada caso concreto:
- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Aldrín • Dieldrín • o,p'-DDD • p,p'-DDD • o-p'-DDE • p,p'-DDE • o-p'-DDT • p,p'-DDT • α-Endosulfato • Endrín | <ul style="list-style-type: none"> • Heptacloro • cis-Heptacloroepóxido • trans-Heptacloroepóxido • Hexaclorobenceno (HCB) • α-Hexaclorociclohexano (α-HCH) • β-Hexaclorociclohexano (β-HCH) • γ-Hexaclorociclohexano (γ-HCH) • Isodrín • Telodrín |
|---|---|
27. Las variables a considerar para la realización de los cálculos son el peso de muestra procesada, el volumen final del extracto y si fuese necesario la humedad calculada. Los resultados se darán en (peso/peso), es decir mg/kg o µg/kg, según la concentración hallada.

Los cálculos se describen en la norma NEN 5734.

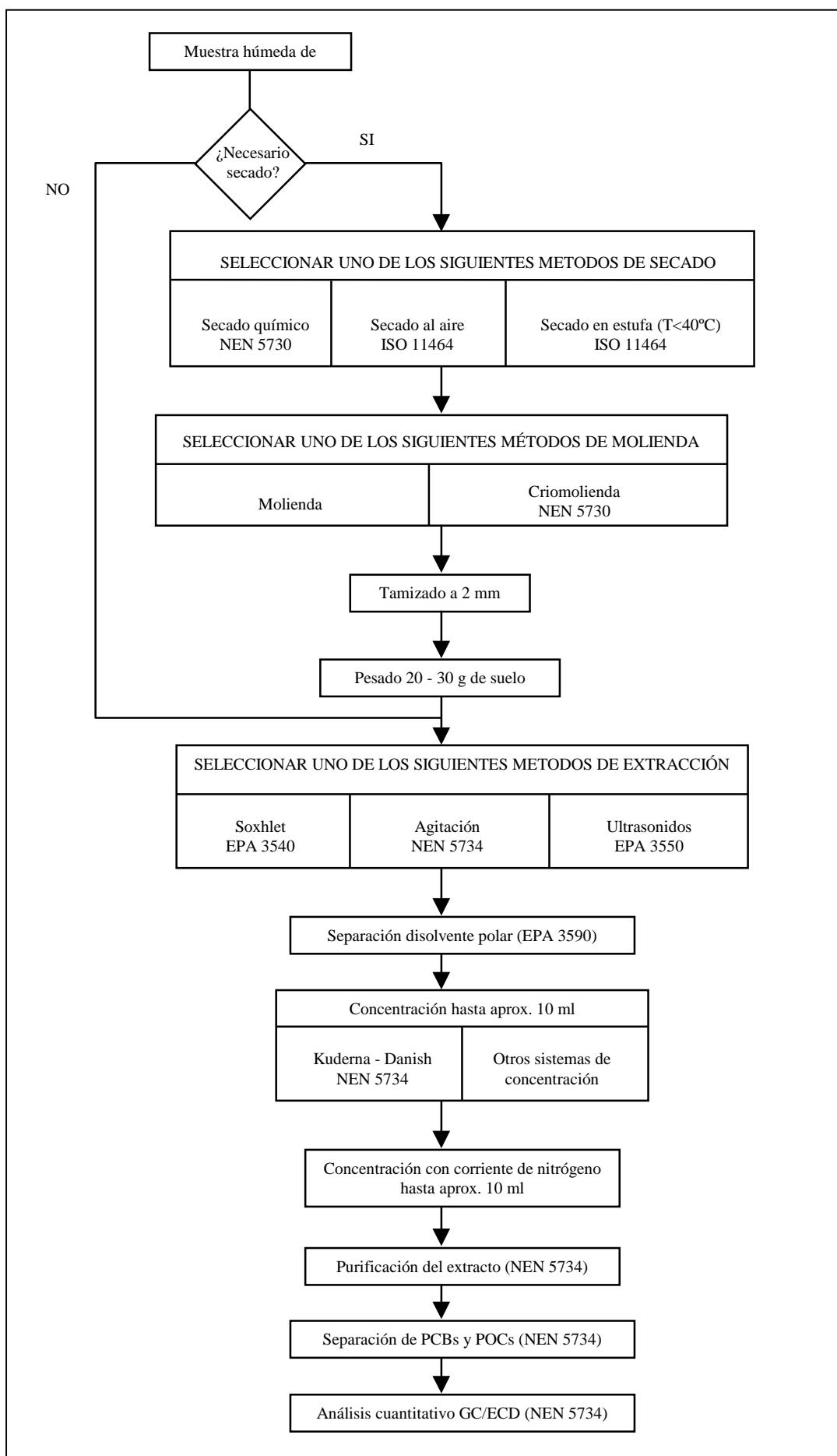
Nota Los procedimientos de calidad que se pueden utilizar para garantizar la bondad de los resultados emitidos, se recogen en el apartado correspondiente de la guía metodológica de análisis químico, y en todo caso deberán adaptarse a lo recogido en el sistema de calidad del laboratorio respectivo.

2. BIBLIOGRAFÍA

- "Acid-base partition cleanup". EPA 3650. 1986
- "Alumina column cleanup". EPA 3610. 1986
- "Análisis de residuos de plaguicidas en productos agroalimentarios" J. Beltrán , F. Hernández Hernández, J.V. Sancho. Laboratorio de Medio Ambiente y Dpto. De Química Analítica. Col.legi Universitari de Castelló.
- "Analytical Chemistry of PCB's". Mitchell D. Erickson. Lewis Publishers. 1986.
- "Cleanup". EPA 3600. 1986
- "Consideraciones sobre los métodos de análisis de policlorobifenilos (PCB's) en aceites minerales". A. De Pablo (ASINEL). Energía. Enero-Febrero 1996.
- "Determination of PCB's in Soils/Sediments by Microwave-Assisted Extraction and GC/ECD or ELISA". V. Lopez-Avila y cols. Environmental Science & Technology, Vol. 29 Nº 10. 1995.
- "Determination of polychlorinated biphenyls (PCB)". DIN 51 527. 1981
- "Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge-amended soils: elimination of lipids and sulphur". Y. Folch, M.T. Vaquero, L. Comellas, F. Broto-Puig. Journal of Chromatography A, 719. 1996.
- "Extraction, clean-up and group separation techniques in organochlorine trace analysis". D.E. Wells. International Union of Pure and Applied Chemistry Vol. 60 nº 9. 1988.
- "Florisil column cleanup". EPA 3620. 1986
- "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile organics: Capillary Column Technique". EPA 8270. 1986.
- "Gas Chromatography". EPA 8000. 1986.
- "Gel permeation cleanup". EPA 3640. 1986

- "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) (S 20)". DIN 38414-20.1996.
- "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Jointly determinable substances (group F) - Part 3: Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) (F 3)". DIN 38407-3.1996.
- "Guidelines for the determination of chlorobiphenyls in sediments". F. Smedes, J. De Boer. Química Analítica, 13. 1994.
- "Optimization of supercritical carbon dioxide extraction for polychlorinated biphenyls and chlorinated benzenes from sediments". Hing-Biu Lee y cols. Journal of Chromatography, 663. 1994.
- "Organochlorine insecticides in soils and house dust. B. Organochlorine and organophosphorus insecticides in bottom sediment. C. Carbamates pesticides in soil". EPA 600, Sección 10. 1980
- "Organochlorine Pesticides and PCB's". EPA 8080. 1986.
- "Residuos de Plaguicidas Organoclorados". Ministerio de Sanidad y Consumo, Centro Nacional de Alimentación, Instituto de Salud Carlos III. Método 1.1. 1989
- "Sample pre-treatment of selected pesticide residues in environmental soil samples". Ga%ol Durand y cols. Química Analítica, 13 (Suppl. 1). 1994.
- "Separation of some polychlorinated biphenyls from certain organochloride pesticides". EPA 600. Sección 9, C. 1980.
- "Silicagel cleanup". EPA 3630.1986
- "Soxhlet Extraction". EPA 3540. 1986.
- "Analytical Chemistry of PCB's". Mitchell D. Erickson. Lewis Publishers. 1991
- "Study of polychlorinated biphenyls in street dust by supercritical fluid extraction-gas chromatography/mass spectrometry". Yu Yang y cols. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 354. 1996.
- "Study of sample clean-up in organochlorine and organophosphorus pesticide residue analysis. Application to soil and water samples from the vadose zone". F. Hernández y cols. Química Analítica, 13. 1994.
- "Suelo. Determinación cromatográfica de la concentración de pesticidas organoclorados (OCB's) y policlorobifenilos (PCB's) en suelo". NEN 5734 1992
- "Sulfur cleanup". EPA 3660.1986
- "Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and pesticides from soil. Comparison with other extraction methods". E. G. Van der Velde y cols. Journal of Chromatography, 626. 1992.
- "Supercritical Water Extraction of Polychlorinated Biphenyls from Soils and Sediment". Yu Yang y cols. Analytical Chemistry, Vol 67 N§ 24 1995.
- "Sonication Extraction". EPA 3550. 1986.

3. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de pesticidas organoclorados y policlorobifenilos (PCB) en muestras de suelo

Calidad del Suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HALOGENUROS ORGÁNICOS EXTRAÍBLES (EOX) EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. INTRODUCCIÓN

Este procedimiento describe un método para el ensayo del contenido de compuestos organohalogenados no volátiles que pueden ser extraídos con acetona y éter de petróleo, EOX, en el suelo.

El método mide la totalidad de los compuestos organoclorados, una parte significativa de los compuestos organobromados y una parte menor de los compuestos organoyodados. El método no es aplicable a la cuantificación de los compuestos organofluorados.

2. DEFINICIÓN

Para este procedimiento se consideran:

Compuestos organoalogenados extraíbles, (EOX): Aquellos compuestos organohalogenados aislables del suelo en las condiciones que se describen en el procedimiento.

3. ÁMBITO DE APLICACIÓN

Esta norma es aplicable a la determinación del contenido de EOX en todo tipo de suelos, sedimentos y residuos sólidos con una concentración de halógenos, referidos como Cl, en peso seco superior a 0,1 mg/kg.

4. PRINCIPIO

La muestra de suelo se homogeneiza en estado húmedo y a continuación es extraída utilizando acetona/éter de petróleo. Parte del extracto se inyecta dentro de un tubo de pirólisis de cuarzo, en el que los halógenos orgánicos son convertidos en sus correspondientes ácidos halogenhídricos, que, seguidamente, son analizados por medio de la culombimetría. Para el bromo y el yodo, la conversión en halogenuros de hidrógeno es incompleta.

5. APARATOS Y EQUIPAMIENTO

5.1 Material de vidrio de laboratorio

El material de vidrio debe ser limpiado de acuerdo a los procedimientos normales de limpieza, seguidos de un enjuagado con acetona y posteriormente con éter de petróleo.

5.2 Agitador

Agitador con una capacidad de movimiento de 200 a 300 movimientos por minuto. La capacidad del agitador debe ser tal que se produzca una distribución uniforme de toda la muestra en el medio extractante.

5.3 Concentrador Kuderna-Danish

5.4 Sistema de calefacción

Se requiere un sistema de calefacción tal que pueda ser ajustado de forma que tarde, al menos, 20 min. en concentrar 200 ml de éter de petróleo hasta 10 ml. Normalmente, una temperatura entre 70-75°C es suficiente.

5.5 Analizador culombimétrico

Se debe utilizar un analizador culombimétrico para la medida de compuestos halógenos orgánicos, capaces de determinar 10 ng de cloro por valoración con una desviación estándar de menos del 10 %, y que esté constituido de un horno con tubo de pirólisis de cuarzo, un borboteador lleno con ácido sulfúrico concentrado para eliminar cualquier compuesto interferente, y una célula de valoración culombimétrica. La eficiencia de este analizador para medir una solución estándar de aldrin disuelto en éter de petróleo/n-hexadecano debe ser, al menos, del 90 %.

5.6 Aparato de homogeneización

Para homogeneizar la muestra húmeda se puede utilizar, por ejemplo, un aparato tipo "ultra-turrax".

5.7 Embudo de decantación

Embudo de decantación de 1500 ml de capacidad.

5.8 Embudo de vidrio

Embudo de vidrio de 10 cm de diámetro.

6. REACTIVOS Y MATERIALES AUXILIARES

Utilizar únicamente reactivos y materiales auxiliares de, al menos, grado "para análisis". Es preciso verificar la utilidad de estos materiales llevando a cabo el ensayo de un blanco.

6.1 Éter de petróleo, rango de ebullición 40-60 °C

El éter de petróleo debe tener un contenido menor de 0,01 µmol/ml, medidos como cloro, después de concentrar 200 ml hasta un volumen de 1 ml. Y también, debe tener una concentración de halógenos como cloro, menor de 0,01 µmol/ml sin realizar la concentración.

El contenido de halógenos orgánicos puede ser reducido por medio de reflujo sobre un hilo de sodio prensado, seguido por una destilación.

6.2 Sulfato sódico anhidro, Na₂SO₄

Calcinar el sulfato sódico a 500 °C durante 3 horas. El sulfato sódico debe guardarse en un recipiente cerrado.

6.3 n-Hexadecano

En lugar de n-hexadecano es posible utilizar 1-octanol.

6.4 Aldrin, C₁₁H₈Cl₆

Patrón de aldrin con un grado de pureza mayor del 95 %.

6.5 Solución de aldrin, 117 mg Cl/l

Preparar una solución de aldrin con un contenido en cloro de 117 mg/l disolviendo 20 mg de aldrin en 100 ml de acetona y homogeneizar la solución.

De esta solución, diluir a 10 y 100 veces con éter de petróleo/n-hexadecano (90/100, v/v).

6.6 Cuentas de vidrio

Cuentas de vidrio para controlar la ebullición.

6.7 Nitrógeno

6.8 Filtros de fibra de vidrio

Filtros de fibra de vidrio de 60 cm de diámetro calcinados a 500 °C durante 3 horas.

6.9 Arena de mar

Arena de mar calcinada a 500 °C durante 3 horas.

6.10 Acetona

6.11 Agua

6.12 Solución de cloruro sódico, 200 mg Cl/l

Preparar una disolución de cloruro sódico de 200 mg Cl/l pesando 0,3297 g de NaCl y disolviéndolos en 1 litro de agua desionizada.

7. TOMA, PRESERVACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS

7.1 Toma de muestras

Para la realización de la toma de muestras remitirse a lo especificado en otros apartados de esta guía, por ejemplo, el correspondiente a los plaguicidas clorados o el de los bifenilos policlorados o a procedimientos de muestreo estándar para compuestos semivolátiles.

7.2 Preservación de muestras

Las muestras se guardarán húmedas en oscuridad a 4 °C. El tiempo durante el que se puede guardar el suelo húmedo es como máximo de 7 días.

7.3 Pretratamiento de las muestras

Utilizar un tamiz para eliminar las partículas mayores de 2 mm. Homogeneizar la muestra mediante agitación vigorosa utilizando un aparato de homogeneizar, por ejemplo, un "ultra-turrax".

Determinar el contenido en peso seco de la muestra.

8. EXTRACCIÓN

La extracción debe llevarse a cabo en un lugar del laboratorio exento de disolventes que contengan halógenos (por ejemplo, di-, tri-, o tetraclorometano).

De la muestra homogeneizada, pesar una cantidad correspondiente a 20 g de muestra en peso seco con una exactitud de 0,1 g , Transferir el material a un matraz erlenmeyer. La muestra pesada no debe contener más de 20 g de agua. Si la muestra contiene más agua, el contenido en peso seco debe ser incrementado mediante centrifugación.

Se añaden 200 ml de acetona al matraz que contiene la muestra pesada y se agita durante 10 minutos en un agitador. A continuación, se añaden 100 ml de éter de petróleo y se vuelve a agitar durante otros 10 minutos en un agitador.

La suspensión resultante se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio y el líquido claro se transfiere a un embudo de decantación. Enjuagar el matraz y el dispersado con dos porciones de 25 ml de éter de petróleo.

Quitar la acetona extrayendo la fase orgánica con 800 ml de agua y agitación durante 5 minutos, seguidamente, descartar la fase acuosa. El proceso se realiza dos veces.

Se traspasa la fase del éter de petróleo a un matraz erlenmeyer. Se enjuaga el embudo de decantación con dos porciones de 25 ml de éter de petróleo. Se añaden 5 g de sulfato sódico con el fin de retener cualquier residuo de agua que pudiera haber quedado.

El valor del pH de la muestra puede afectar la extractabilidad de ciertos compuestos, por ejemplo, los clorofenoles.

9. CONCENTRACIÓN

Decantar el líquido dentro del matraz de un concentrador Kuderna-Danish y enjuagar dos veces con 25 ml de éter de petróleo. Usando el concentrador Kuderna-Danish con el sistema de calefacción ajustado entre 70-75 °C, concentrar el extracto hasta un volumen aproximado de 10 ml.

Añadir 100 µl de n-hexadecano. Quitar el tubo de medida y concentrar en él hasta 1 ml (\pm 0,2 ml) a temperatura ambiente haciendo pasar suavemente nitrógeno sobre la muestra.

El n-hexadecano se añade para asegurar que los compuestos no volátiles son transportados también dentro del tubo de pirólisis de cuarzo.

10. ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN

Inyectar de 100 a 500 µl de la muestra, en función de la concentración esperada, en el analizador culombimétrico con la velocidad indicada en el manual de usuario del instrumento. Los compuestos se transferirán al tubo de cuarzo del culombímetro y serán calcinados a 900 °C en una atmósfera rica en oxígeno para que se transformen en compuestos simples (HCl, H₂O, CO₂, etc.) que pasan a la célula de valoración culombimétrica a través del lavador de gases.

El manejo del instrumento se realizará siguiendo las instrucciones recogidas en el manual de usuario del equipo.

11. CÁLCULOS

La cantidad absoluta de los halógenos valorados se calcula aplicando la segunda ley de Faraday:

$$n = \frac{Q}{F}$$

donde:

n es la cantidad de halógenos valorados, en µmol

Q es la lectura del culombímetro, en µC

F es la constante de Faraday, en C/mol (F = 96485)

La concentración de halógenos procedentes de compuestos organohalogenados no volátiles extraíbles con éter de petróleo se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\rho_{(Cl)} = \frac{(Q_s - Q_b) \cdot M_{Cl}}{F} \cdot \frac{V_e}{V_b} \cdot \frac{d_s}{m}$$

donde:

$\rho_{(Cl)}$ es la cantidad de halógenos procedente de compuestos organohalogenados no volátiles extraíbles con éter de petróleo, en mg/kg de Cl en peso seco.

Q_s es el dato que proporciona el culombímetro para el extracto de la muestra, en µC.

Q_b es el dato que proporciona el culombímetro para el disolvente de extracción evaporado (incluido n-hexadecano), en µC.

V_e es el volumen final del extracto concentrado, en ml.

V_b es el volumen inyectado del extracto concentrado, en ml.

F es la constante de Faraday, en C/mol (F = 96485).

d_s es 100 dividido por el porcentaje de humedad, determinado por secado a 105 °C, en %.

m es el peso de la muestra pretratada tomada, en g.

M_{Cl} es el peso atómico del cloro, en g/mol (M = 35,45 g/mol).

En el caso de que el instrumento dé como resultado la cantidad de halógenos medida, referida a cloro, la fórmula a utilizar será:

$$\rho \text{ (Cl)} = \frac{(C_{Cl} - C_b) \cdot V_e}{V_b} \cdot \frac{d_s}{m}$$

donde, además de la nomenclatura anterior:

C_{Cl} es la masa de halógenos que da el instrumento para la muestra, como cloro, en μg .

C_b es la masa de halógenos que da el instrumento para el blanco, como cloro, en μg .

12. CONTROL DE CALIDAD

Además de los requerimientos del instrumento y de la solución extractante, ya mencionados, apartados 5.5 y 6.1, se deben realizar los siguientes controles a fin de asegurar la calidad del resultado proporcionado.

12.1 Blanco del procedimiento

Antes de procesar las muestras y periódicamente durante la realización de los análisis, dependiendo del objeto del estudio, por ejemplo, cada diez muestras, se debe realizar un análisis en blanco.

Para ello se realiza el ensayo partiendo de una muestra preparada que contenga 30 g de arena de mar calcinada. A esta muestra se le realiza todo el proceso descrito anteriormente (apartados 7.3, 8, 9 y 10).

Debido a que el valor del blanco y su dispersión, de los reactivos y sustancias auxiliares influye mucho en el intervalo inferior de medida, cada vez que se analiza un lote de muestras debe realizarse un control del blanco. La dispersión del valor del blanco debe ser menor de 1 mg/l de Cl en el extracto final.

12.2 Control de la celda de valoración

Inyectar 20 μl de la solución de cloruro sódico (apartado 6.12) directamente dentro de la célula de titración y medir la concentración valorada.

La desviación sobre el valor teórico no debe exceder del 5 %. Si excediera de ese valor antes de continuar con el ensayo de las muestras se debe determinar la causa que produce la desviación y eliminarla.

Nota. La concentración del cloruro sódico y el volumen añadidos deben conocerse con la mayor exactitud posible.

12.3 Control del analizador culombimétrico

Se debe calcular regularmente el rendimiento del analizador culombimétrico.

Para ello, inyectar 10-100 μl de una de las soluciones diluidas de aldrin (apartado 6.5) dentro del analizador culombimétrico. Medir asimismo un blanco consistente en una mezcla de éter de petróleo/n-hexadecano (90/10 v/v). Después de corregir la medida con el blanco calcular el valor obtenido, la desviación del valor teórico debe ser menor de $\pm 10\%$. Si la desviación excede del 10 %, la causa debe ser determinada y eliminada antes de procesar las muestras.

El volumen inyectado debe ser conocido lo más exactamente posible.

Las inyecciones de 10 µl de la solución diluida 100 veces de la solución de aldrin (apartado 6.5) se corresponde con una cantidad absoluta de cloro de 11,7 ng. Esta inyección puede utilizarse para verificar las especificaciones del culombímetro.

12.4 Control de la exactitud del procedimiento

Para controlar la exactitud de la medida conseguida a través de todo el proceso, añadir 1 ml de la disolución diluida 10 veces de aldrin (apartado 6.5) a una muestra preparada igual que para el blanco (30 g de arena de mar calcinada) y procesarla igual que una muestra desconocida (apartados 7.3, 8, 9 y 10).

Calcular el rendimiento de la determinación.

12.5 Control de la precisión del procedimiento

Se deben realizar pruebas para conocer la precisión obtenida con el procedimiento.

Estos ensayos se pueden realizar analizando varias veces la muestra preparada en el punto anterior.

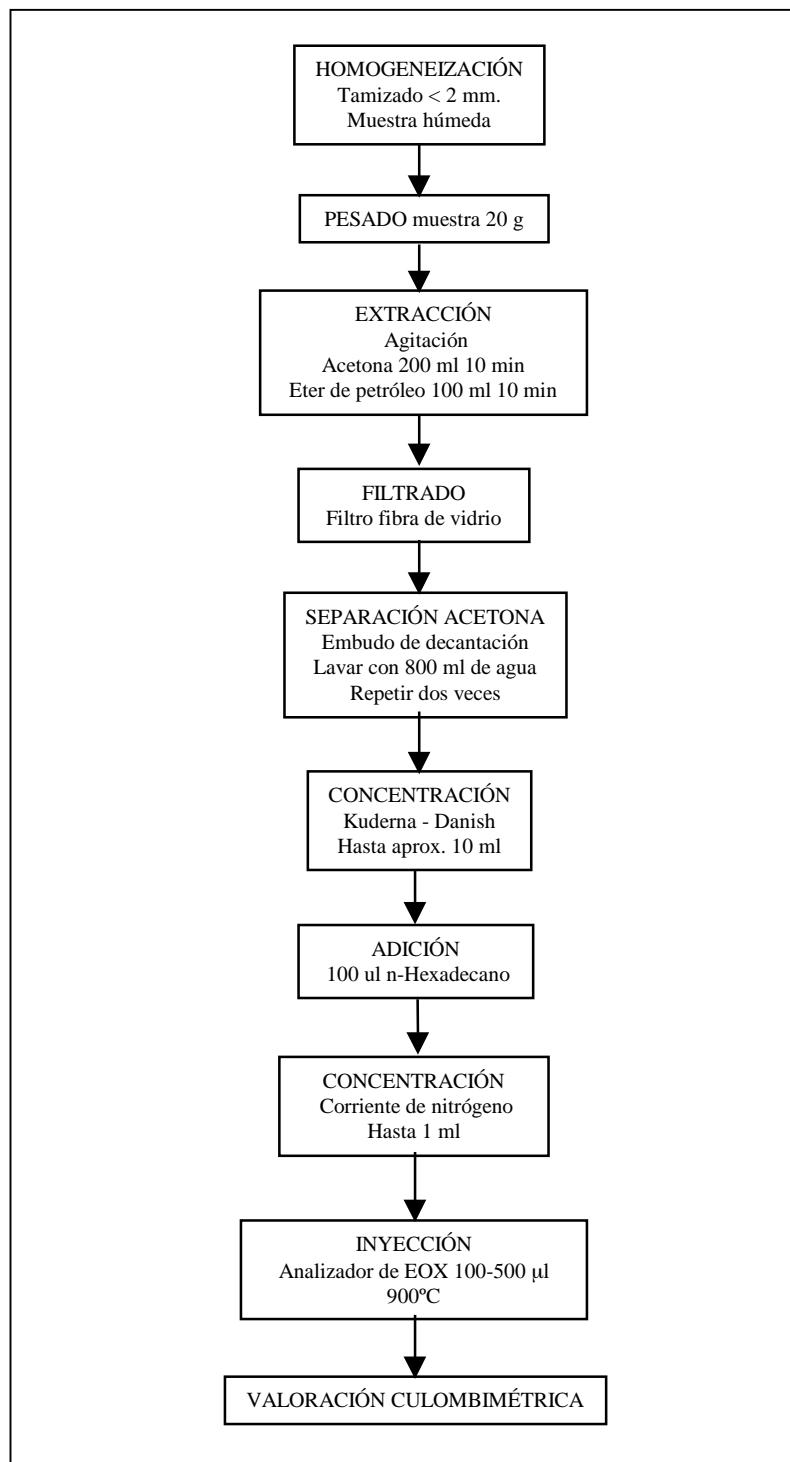
La determinación de la frecuencia y localización de los controles que se deben realizar para asegurar la calidad de los resultados obtenidos mediante este procedimiento, se realizará en base a lo recogido en el sistema de calidad particular de cada laboratorio, y siempre teniendo en cuenta el objetivo de los resultados.

13. INFORME FINAL

El informe deberá contener al menos la siguiente información:

- Los datos necesarios para la identificación de la muestra.
- Referencia al método utilizado.
- La concentración de halogenuros orgánicos extraibles expresado en mg/kg de cloro en peso seco.
- Descripción de las incidencias que hayan tenido lugar durante el ensayo
- Todas las acciones realizadas no descritas en el procedimiento que hayan podido influir en el resultado.

14. ESQUEMA



Esquema del procedimiento de determinación de EOX en muestras de suelo

15. BIBLIOGRAFÍA

- **Proyecto Norma NEN 5735** Determinación del Contenido de Halógenos Procedentes de Compuestos Organohalogenados No Volátiles Extraibles con Éter de Petróleo". Traducción.
- "Aplicación de las Técnicas de AOX y EOX al Análisis de Residuos". A. Alonso y cols. Junta de Residus, Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya.
- **EPA 3500** "Organic Extraction and Sample Preparation". 1986.
- **EPA 9022**"Total Organic Halides (TOX) by Neutron Activation Analysis".. 1986.
- **EPA 9020** "Total Organic Halides (TOX)".. 1986.
- "A.O.X., dove e perchè". A. Francesconi. "State of the art". 1991.
- **DIN 38.409** "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: Summary indices of actions and substances (Group H). Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX) (H14)". parte 14. 1985.
- **ISO 9562**"Water quality- Determination of adsorbable organic halogens (AOX)".. 1989.
- **DIN 38 409 parte 8** "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: Summary indices of actions and substances (Group H). Determination of extractable organically bonded halogens (EOX) (H 8)"..
- **NEN 5735** "Bodem; Bepaling van het halogeengehante afkomstig van niet-vluchtige, met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogenenverbindingen (EOX)": 1994.
- **DIN 38 414 Parte 17** "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: Sludge and sediments (Group S). Determination of strippable and extractable organically bound halogens (S 17)". 1989.
- AAC 3\N. Método Oficial para el Análisis de Suelos y Aguas de la Sociedad Pública de Gestión de Residuos de la Región Flamenca.
- **DIN 38 414 parte 4** "German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: Sludge and sediments (Group S). Determination of leachability by water (S 4)".. 1984.
- **VPR C 88-15.** Voorlopige Praktijkrichtlijn Bodem.
- **NEN 5777** "Bodem; Bepaling van het halogeengehacte afkomstig van niet-vluchtige met petroleumether en aceton extrahaerbare organohalogenenverbindingen (EOX) in waterbodem met behulp van coulometrie":1994.
- Suelo: Determinación del contenido de halógeno procedente de compuestos organohalogenados no volátiles extraibles en éter de petróleo y acetona en sedimentos mediante columbimetría.
- "Metodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales". 17^a edición. APHA-AWWA-

Calidad del suelo

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACEITE MINERAL EN MUESTRAS DE SUELO

Julio, 1.998

1. INTRODUCCIÓN

En este procedimiento se especifican dos métodos para el análisis de aceites minerales en muestras de suelo, mediante espectrometría de infrarrojo (procedimiento A) y cromatografía de gases (procedimiento B).

El procedimiento A es aplicable a muestras con contenidos de aceite mineral en peso seco, superiores a 20 mg/l. El procedimiento B es aplicable a muestras con contenidos superiores a 100 mg/l.

Notas

1. Los procedimientos descritos no determinan el origen de los compuestos como aceite mineral de acuerdo con el punto cuatro.
2. El procedimiento de espectrometría de infrarrojo puede presentar falsos resultados positivos causados por compuestos polares.
3. Con el procedimiento de espectrometría de infrarrojo el punto de ebullición de los compuestos determinados como aceite mineral, no está definido. Con el método de cromatografía de gases, son determinados los compuestos con punto de ebullición entre 175 y 525 °C (n-alcanos C₁₀H₂₂ a C₄₀H₈₂). La gasolina no puede ser determinada con estos procedimientos debido a la pérdida de compuestos volátiles durante el pretratamiento de la muestra.
4. Compuestos de origen biogénico pueden ser determinados como aceite mineral.
5. Concentraciones relativamente altas de compuestos polares pueden interferir en la determinación, en especial en el procedimiento de espectrometría de infrarrojo.
6. Los hidrocarburos halogenados pueden generar interferencias.

2. DEFINICIÓN

Para este procedimiento se aplican las siguientes definiciones.

Aceite mineral: Compuestos extraíbles del suelo mediante el uso de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano bajo las siguientes condiciones:

- Estos compuestos no son absorbidos con silicato de magnesio u óxido de aluminio.
- Presentan absorbancia a las longitudes de onda de 2925 y/o 2958 y/o 3030 cm⁻¹ (procedimiento A).
- En cromatografía, presentan tiempos de retención entre el n-decano (C₁₀H₂₂) y el n-tetracontano (C₄₀H₈₂) (procedimiento B).

3. PRINCIPIO

El suelo, previo secado, molido y tamizado, es extraído con 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Los compuestos polares son eliminados por adición de silicato de magnesio en agitación, o en un sistema de circuito cerrado con óxido de aluminio.

En espectrometría (procedimiento A), se realiza un espectro de infrarrojo del extracto entre las longitudes de onda de 3125 y 2800 cm⁻¹.

La banda de absorción correspondiente al CH₂ es 2925 cm⁻¹, la banda de absorción del CH₃ se encuentra en 2958 cm⁻¹ y la banda de absorción de los aromáticos (CH), se sitúa en 3030 cm⁻¹. El contenido de aceite mineral de las muestras es calculado a partir de los coeficientes de absorción determinados empíricamente para las absorbancias determinadas.

Para la determinación cuantitativa del contenido de aceite mineral mediante cromatografía (procedimiento B) el extracto debe ser transferido a hexano antes de proceder al análisis. Para la separación, se usa una columna de fase estacionaria apolar. Para la detección, se usa el detector de ionización de llama (FID). El área total medida para la determinación del aceite mineral, es la que se encuentra entre los picos correspondientes al decano (C₁₀H₂₂) y al tetacontano (C₄₀H₈₂). El contenido en aceite mineral de la muestra es calculado mediante el uso de un patrón estándar externo.

4. REACTIVOS

4.1 Reactivos procedimientos A y B.

4.1.1 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (C₂Cl₃F₃) (CFE)

La aplicabilidad de este reactivo para la técnica de espectrometría de infrarrojo debe ser verificada realizando un barrido espectral de 3125 cm⁻¹ a 2800 cm⁻¹ en una cubeta con un paso óptico de 4,00cm, con una cubeta vacía idéntica como referencia. El disolvente es aceptable, cuando la transmitancia en el rango de 3000 cm⁻¹ a 2900 cm⁻¹ es mayor del 30%.

4.1.2 Silicato de magnesio, de tamaño de partícula entre 150 y 250 µm (mesh: 60 a 100), calentado durante 16 horas a 140 °C y guardado en desecador.

Notas

1. El silicato de magnesio comercializado bajo el nombre de "Florisil" puede ser empleado para este fin.
2. El espesor de la capa de silicato de magnesio durante el proceso de calentamiento, no debe ser superior a 0,5 cm.
3. La idoneidad del silicato de magnesio es verificada mediante la adición de 1 gramo a 40 ml de solución de ácido laúrico seguido de agitación durante 30 minutos. Después de decantar y medir, la transmitancia en el rango de 3030 cm⁻¹ a 2925 cm⁻¹ debe ser de 35 a 45% usando cubetas de camino óptico de 1 cm.

4.1.3 Solución de ácido laúrico

Disolver 2 gramos de ácido n-dodecanoico (C₁₂H₂₄O₂) en CFE.

4.1.4 Solución de estándar interno

Disolver 200 mg de n-tetacontano en 1 litro de CFE. Diluir la solución 10 veces hasta alcanzar una concentración de 20 mg/l.

4.1.5 Oxido de aluminio (Al₂O₃), de tamaño de partícula entre 63 y 200 µm (mesh 70 a 230)

Nota La idoneidad del óxido de aluminio es verificada haciendo pasar 40 ml de la solución de ácido laúrico a través de la columna de óxido de aluminio. La transmitancia del eluato en el rango de 3030 cm⁻¹ a 2925 cm⁻¹ debe ser de 35 a 45% usando cubetas de camino óptico de 1 cm.

4.1.6 Sulfato sódico anhidro, calentado durante 2 horas a 550 °C

Reactivos usados para el procedimiento A

4.1.7 n-Hexadecano ($C_{16}H_{34}$)

Disolver 180 mg de n-hexadecano en 1000 ml de CFE
Reactivos usados para el procedimiento B

4.1.8 n-Hexano

4.1.9 Estándar de n-Alcanos

Mezcla certificada con medidas equivalente de todo el grupo de n-alcanos (de C_{10} a C_{40}) disueltos en n-hexano. Las concentraciones de cada uno de los n-alcanos debe ser de 50 mg/l.

Nota. Esta mezcla es usada para verificar la correcta respuesta y la separación obtenida mediante la cromatografía de gases.

4.1.10 Estándar de aceite mineral

Una mezcla de dos diferentes tipos de aceite mineral disueltos en n-hexano con un contenido en aceite mineral de 8 g/l y un contenido en C_{40} de 20 mg/l.

Nota. Este estándar de aceite mineral debe consistir en la mezcla de dos aceites de diferente tipo. El primer tipo debe dar lugar a picos diferenciados en el cromatograma como puede verse por ejemplo en el anexo A (parte izquierda del cromatograma). El segundo, debe poseer un punto de ebullición superior al del primero presentando en el cromatograma una joroba como por ejemplo el mostrado en el anexo A (parte derecha del cromatograma). Un aceite de este tipo es por ejemplo un aceite lubricante sin aditivos.

5. APARATOS

5.1 General

Material de vidrio de uso habitual en el laboratorio, previamente lavado con CFE y secado antes de su uso.

5.1.1 Contenedores de vidrio para muestras, con capacidad no inferior a 500 ml y provistas de tapas o tapones de Teflón.

5.1.2 Equipo de agitación horizontal, con al menos una frecuencia superior a 200 ciclos por minuto.

5.1.3 Filtros de fibra de vidrio, con un diámetro de al menos 60 mm y calentados durante 3 horas a 500 °C.

5.1.4 Extractor Soxhlet, de capacidad mínima de 150 ml.

5.1.5 Columna cromatográfica de circuito cerrado para relleno.

5.2 Equipos usados para el método A.

Cubetas de cuarzo, que puedan ser cerradas y aceptables para medidas de infrarrojo con longitudes de camino óptico de 1 y 4 cm.

Espectrómetro de infrarrojo, idóneo para ser aplicado en rangos comprendidos entre 3200 y 2800 cm^{-1} .

5.3 Equipos usados para el método B.

5.3.1 Baño de agua, con rango de temperatura superior a 100 °C.

5.3.2 Aparatos de concentración, rotavapor o Kuderna Danish

5.3.3 Cromatógrafo de gases, con detector de ionización de llama (FID) y horno de temperatura programable.

5.3.4 Columnas cromatográficas

Con las siguientes columnas se obtienen resultados satisfactorios:

- Columna de vidrio: 1 metro de longitud, D.I. 2 mm, fase estacionaria 3%, de polimetilsiloxano en un soporte sólido inerte de 125 a 150 µm, 100 a 120 mesh
- Columna de sílica fundida: 10 m de longitud, D.I. 0,5 mm, fase estacionaria de polimetilsiloxano, espesor del film 1 µm.
- Columna de sílica fundida: 25 m de longitud, D.I. 0,3 mm, fase estacionaria de polimetilsiloxano, espesor del film 0,4 µm.

Sistema de adquisición de datos, capaz de integrar el área total del cromatograma.

6. CONSERVACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las muestras deben ser almacenadas en oscuridad y a temperatura de 4 °C. No deberán estar almacenadas por periodos de tiempo superiores a una semana.

Secar y moler la muestra.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Determinación del blanco

Antes de proceder al análisis de las muestras, hay que realizar el análisis del blanco, según lo descrito en los apartados 7.2 y 7.3, usando las mismas cantidades de reactivos que en el caso de las muestras.

7.2 Extracción

7.2.1 Agitación

Colocar 15 g de muestra pretratada e un erlenmeyer de 100 ml y añadir 20 ml de CFE, tapar el erlenmeyer. Agitar durante 30 minutos.

Filtrar el sobrenadante a través de un filtro de fibra de vidrio a otro erlenmeyer de 100 ml de capacidad.

Añadir a la muestra extraída otros 20 ml de CFE y repetir el proceso descrito anteriormente. Lavar el filtro de fibra de vidrio con 5 ml de CFE. Añadir 1 ml de solución estándar interno (4.1.4).

7.2.2 Soxhlet

Pesar 30 gramos de muestra pretratada y colocar en el extractor.

El tiempo de extracción es de 5 horas. Concentrar el extracto hasta un volumen de 50 ml. Añadir 1 ml de estándar interno (4.1.4)

7.3 Clean-up

7.3.1 Clean-up con silicato de magnesio

Añadir 5 g de silicato de magnesio al extracto obtenido en 7.2.1. Cerrar el frasco y agitar durante 15 minutos. Filtrar el extracto purificado a través de filtro de fibra de vidrio en un matraz aforado de 50 ml. Limpiar el frasco y el filtro con CFE. Enrasar a 50 ml y mezclar. El extracto purificado está listo para su cuantificación mediante espectrometría de infrarrojo.

7.3.2 Clean-up con óxido de aluminio

Añadir CFE al extracto preparado en 7.2.2. hasta la marca, cerrar el frasco y mezclar. Preparar la columna cromatográfica con 8 gramos de óxido de aluminio y transferir el extracto al circuito del sistema. El extracto debe atravesar la columna cromatográfica a presión atmosférica.

7.4 Procedimiento A: Determinación por Espectrometría de Infrarrojo.

7.4.1 Preparación

Asegurarse que el espectrómetro de infrarrojo está funcionando correctamente siguiendo las instrucciones del manual del usuario del instrumento.

Determinar el 100% de transmitancia ajustando el espectrómetro de infrarrojo al 100% de la transmitancia a las longitudes de onda de 3125 cm⁻¹, y recorrer el espectro de 3125 cm⁻¹ a 2800 cm⁻¹.

Comprobar la exactitud de las medidas de absorbancia llenando dos cubetas de camino óptico de 1 cm con solución de n-hexadecano (4.7) y CFE respectivamente y obtener su espectro entre 3125 y 2800 cm⁻¹. Determinar las absorbancias máximas a 2925 y 2958 cm⁻¹ y calcular ambos coeficientes de absorbancia. Los valores calculados no deben tener una deriva mayor de 0,1 ml/mg cm respecto a los valores determinados experimentalmente de 0,4 ml/mg cm y 1,5 ml/mg cm.

Nota desviaciones mayores de 0,1 ml/mg cm, pueden estar causadas por una elevada velocidad de escaneado, o por falta de homogeneidad en las bandas de radiación.

7.4.2 Medida

Llenar la cubeta de 1 cm con el extracto, cerrarla y colocarla en la celda de medida del espectrómetro. Llenar otra cubeta con CFE que haya sido sometido al mismo procedimiento de clean-up que la muestra, para ser usada como referencia. Registrar el espectro entre 3125 y 2800 cm⁻¹. Hallar la línea de base para las transmitancias a 3125 y 2800 cm⁻¹ y determinar las absorbancias máximas a 2925, 2958 y 3030 cm⁻¹ respecto a la línea de base anterior. Si una de las absorbancias máximas es superior a 0,8 el extracto debe ser diluido con CFE (recordar para los cálculos el factor de dilución). Si una de las absorbancias máximas es inferior a 0,1 el extracto debe ser concentrado hasta un volumen de 4 ó 5 ml.

Nota. Una transmitancia claramente por inferior al 100% a 3125 cm⁻¹ es indicativo de presencia de compuestos polares en el extracto

7.4.3 Cálculos

Calcular el contenido en aceite mineral aplicando la siguiente fórmula:

$$W_0 = \frac{DF \times SF \times V}{CF \times m \times l} \cdot \left(\frac{a_1}{C_1} + \frac{a_2}{C_2} + \frac{a_3}{C_3} \right) \times \frac{100}{W_{dm}}$$

Donde:

- W₀ contenido de aceite mineral en mg por kg de muestra en peso seco
CF es el factor de concentración
DF es el factor de dilución
m es la masa de muestra tomada para el análisis (después del pretratamiento)
V es el volumen del extracto en mililitros
SF factor de sobrepeso resultante del pretratamiento
l es la longitud del camino óptico en centímetros
a₁ es la absorbancia del pico obtenido a 3030 cm⁻¹
a₂ es la absorbancia del pico obtenido a 2958 cm⁻¹
a₃ es la absorbancia del pico obtenido a 2925 cm⁻¹
C₁ es el coeficiente de absorbancia específico determinado experimentalmente para la banda de absorción del CH correspondiente a los aromáticos (3030 cm⁻¹) para aceites minerales (= 0,68 ml/mg cm)
C₂ es el coeficiente de absorbancia específico determinado experimentalmente para la banda de absorción del CH₃ (2958 cm⁻¹) para aceites minerales (= 5,2 ml/mg cm)
C₃ es el coeficiente de absorbancia específico determinado experimentalmente para la banda de absorción del CH₂ (2925 cm⁻¹) para aceites minerales (= 3,9 ml/mg cm)
W_{dm} es el contenido en materia seca expresado como porcentaje de masa.

Comprobar el contenido de hidrocarburos aromáticos de la siguiente manera:
calcular el cociente a₁/ (a₂+a₃). Si este cociente es mayor de 0,12, la muestra contiene cantidades relativamente elevadas de hidrocarburos aromáticos, y deberá mencionarse en el informe.

Notas

1. Concentraciones relativamente altas de hidrocarburos aromáticos, pueden indicar presencia de petróleo
2. El factor de sobrepeso corrige la adición de sustancias en la muestra durante el pretratamiento de esta, como puede ser en el secado químico.
3. SF = masa de suelo tomada para el pretratamiento + masa de secante añadido durante el proceso/ masa de suelo tomada para el pretratamiento

7.5 Procedimiento B: Determinación por cromatografía de gases

7.5.1 Concentración del extracto

Concentrar el extracto de CFE hasta un volumen de 4 ó 5 ml. Añadir 1 ml de n-hexano y concentrar la mezcla hasta 1 ml mediante flujo de nitrógeno. Concentrar el blanco del extracto de la misma manera.

7.5.2 Verificación del funcionamiento del instrumento

Usar una de las columnas cromatográficas especificadas en el apartado 5.3.4. Ajustar las condiciones del cromatógrafo para una óptima separación

7.5.3 Medida

Registrar el cromatograma del sangrado de la columna mediante inyección de un volumen de n-hexano (4.1.8). Después inyectar tres veces el mismo volumen de la solución patrón de aceite mineral (4.10) y registrar el cromatograma.

Corregir el sangrado de la columna en los tres cromatogramas y calcular la desviación estándar del área medida. Esta desviación estándar no debe ser mayor del 5% del patrón de aceite mineral.

Calibrar la respuesta del detector midiendo al menos cuatro diluciones del patrón de aceite mineral. Asegurar que el detector está operando dentro de su rango lineal. Dentro del rango lineal seleccionar un patrón adecuado para la cuantificación.

En las mismas condiciones registrar los cromatogramas del extracto de blanco y del extracto de la muestra (ver 7.1.3). Corregir la muestra mediante el blanco.

Notas

1. Un incremento en el sangrado de la columna puede indicar contaminación en el inyector o en la columna.
2. Un incremento en el blanco puede indicar el uso de reactivos impuros o contaminación del material de vidrio utilizado

7.5.4 Parámetros de integración

Para realizar la integración de los cromatogramas, determinar el área total desde el C₁₀ hasta el C₄₀. Comenzar la integración en el tiempo de retención del C₁₀ al nivel de señal antes del pico del solvente y finalizar la integración del área total, justo antes del tiempo de retención del C₄₀ al mismo nivel de señal. Integrar el estándar interno de la misma manera como un pico separado.

Notas

1. Todos los cromatogramas deben ser inspeccionados visualmente antes de la integración. Los tiempos de comienzo y final de la integración deben ser visibles en el cromatograma.
2. La presencia de picos en el pico del solvente con un tiempo de retención menor que el del C₁₀, y que no existían en el CFE y/o en el n-hexano, indica que la muestra probablemente compuestos volátiles. Esto debe ser mencionado en el informe analítico.
3. Una línea de base no horizontal al final del cromatograma (tiempo de retención mayor que el de C₄₀), con un nivel de señal mayor que el de el sangrado, indica que la muestra probablemente contiene hidrocarburos con un alto punto de ebullición.
4. El rango del punto de ebullición de un aceite mineral puede ser determinado mediante la relación entre el tiempo de retención relativo y el punto de ebullición del patrón de n-alcanos (4.1.9).

7.5.5 Cálculos

Calcular la concentración de aceite mineral mediante la siguiente fórmula:

$$W_0 = \frac{A_s}{A_{st}} \cdot P_{0,st} \cdot V_h \cdot \frac{d_{V_f}}{m_1} \cdot \frac{SF}{m_2} \cdot \frac{100}{W_{dm}}$$

Donde:

W₀ es el contenido de aceite mineral de la muestra en mg/kg de muestra en peso seco.

A_s es el área integrada del extracto de la muestra

A_{st} es el área integrada de la solución estándar

P_{0,st} es la concentración de aceite mineral en mg/ml de la solución estándar

V_h es el volumen en mililitros de el extracto de n-hexano (= 1 ml)

d es la densidad relativa del CFE (= 1494)

m₁ es el remanente de masa en gramos debido al extracto de CFE que ha sido tratado

V_f es el volumen en mililitros del extracto de freón obtenido en 7.2

SF es el factor de sobrepeso resultante del pretratamiento de la muestra
W_{dm} es el contenido en materia seca expresado como porcentaje

7.5.6 Control de calidad mediante el uso de estándar interno

La recuperación del estándar interno debe ser

$$\frac{A_{s,40}}{A_{st,40}} \cdot \frac{dV}{m_1} \cdot V_h = 1 \pm 0,1$$

Donde:

A_{s,40} es el área del pico del C₄₀ del extracto de la muestra
A_{st,40} es el área del pico del C₄₀ de la solución estándar

Notas Es posible que algunas muestras presenten cantidades elevadas de C₄₀. En estos casos el cociente As.40/Ast.40 puede ser mayor de 1,1.

8. BIBLIOGRAFÍA

- "Acid-base partition cleanup". EPA 3650. 1986
- "Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes". EPA 3611. 1986
- "Standard Test Method for Oil and Grease (Fluorocarbon Extractable Substances) by Gravimetric Determination" ASTM E1195-1987
- "Cleanup". EPA 3600. 1986
- "Determinación de la concentración de aceite mineral en suelo por espectrofotometría de infrarrojo y cromatografía de gases" Norma NEN 5733. 1991
- "Determination of Hydrocarbons" Norma DIN 38 409. Part 18. 1981
- "Determination of mineral oil content - Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method" Norma ISO/TR 11046:1994.
- "Determination of not easily volatile and lipophilic substances (Boiling Points >250°C)" Norma DIN 38 409. Part 17. 1981
- "Determination of Oil Content of Oil Contaminated". W:B: McGill and M. J. Rowell. The Science of the Total Environment, 14: 245-253. 1980
- "Extraction Procedure for Oily Wastes". EPA 1330A. 1990
- "Florisil column cleanup". EPA 3620. 1986
- "Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Semivolatile organics: Capillary Column Technique". EPA 8270. 1986.
- "Gas Chromatography". EPA 8000. 1986.
- "Gel permeation cleanup". EPA 3640. 1986
- "Standard Test Method for Oils and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water" ASTM D3921. Annual Book of ASTM Standards.1987.
- "Oil and grease extraction method for sludge samples" Metodo EPA.9071.
- "Oil and grease total recoverable" Metodo EPA 413.2 (spectrophotometric, Infrared).
- "Organic Extraction and Sample Preparation". EPA 3500. 1986.
- "Petroleum Hidrocarbons, total recoverable" Metodo EPA 418.1 (spectrophotometric, Infrared).
- "Silicagel cleanup". EPA 3630.1986
- "Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analyses". Draft International Standard ISO/DIS 11464. 1992.
- "Soxhlet Extraction". EPA 3540. 1986.

- "Standard Test Method for Oil and Grease (Fluorocarbon Extractable Substances) by Gravimetric Determination" ASTM E1195-1987
- "Suelo. Pretratamiento de muestras para la determinación de parámetros orgánicos en suelo" NVN 5730 1991
- "Total Recoverable Oil and Grease (Gravimetric, Separatory Funnel Extraction)". EPA 9070. 1986.
- "Sonication Extraction". EPA 3550. 1986.

