

EL VERTEDERO ILEGAL DE CARDONES

*Óscar González Díaz, Davinia Garzón Sousa, Rocío
Espino Estévez*

Objetivos.

- Catalogar el impacto que ha sufrido el suelo de la zona, por los vertidos de residuos sólidos urbanos y escombros, durante más de una década.
- Delimitar las zonas de muestreo dentro del área de mayor impacto.
- Establecer un criterio en fases para la investigación.
 - Desarrollar la fase preliminar y la exploratoria.
 - Queda para posterior proyecto el desarrollo de la fase detallada, debido a los recursos económicos que no van a ser elevados para esta fase.
 - Plantear soluciones si la fase preliminar y exploratoria llevan a que se trata de un suelo sospechoso de estar contaminado.
- Si el suelo resulta sospechoso de contaminación evaluar posibles riesgos en las zonas de cultivo aledañas y en la explotación ganadera adyacente.

Criterios específicos a la hora de desarrollar los procedimientos de análisis

- **Naturaleza de las muestras.** Muestras de suelo, atmósfera del suelo y del emplazamiento, y muestras del agua de suelo, y aguas subterráneas.
- **Tipos de contaminantes.** Existen miles de compuestos que la actividad humana ha aportado al medio ambiente. Desde un punto de vista analítico resulta inabordable. 7 Grupos de parámetros, [pincha aquí para ver la Tabla](#).
- **Etapas de procedimiento global de obtención de resultados.** Desde el momento en que comienza la perforación del suelo hasta que el resultado del análisis se recoge en el informe, tienen lugar una serie de etapas de manipulación y tratamiento de las muestras que requieren protocolos específicos dirigidos a garantizar la calidad del dato analítico a través del mantenimiento de la integridad física y química de la muestra. [Ver etapas, pincha aquí](#).

Factores que condicionan las características del programa de análisis químico.

- **Objetivos de la investigación.**
- **Información previa sobre el emplazamiento.**
- **Recursos disponibles (tiempo, dinero y esfuerzos).**

Etapas en la investigación

- Investigación Preliminar.
- Investigación Exploratoria.
- Investigación Detallada.

Esquema General de Trabajo.

Objetivos Analíticos

- Detección y cuantificación de los contaminantes más probables en el suelo. Asociado a la investigación exploratoria.
- Caracterización completa del emplazamiento en lo que se refiere a extensión y naturaleza de la contaminación. Detección de otros contaminantes presentes en el emplazamiento. Determinaciones adicionales que incluyan parámetros, generalmente de amplio espectro, que con más frecuencia aparecen alterados en los suelos contaminados: Investigación detallada.

Diseño del Programa Analítico

- Selección de los parámetros que deben determinarse en el Laboratorio.
 - Fase Exploratoria:
 - Información insuficiente.
 - Información suficiente.
- Selección de los métodos analíticos a aplicar.

¿Cómo tomar las muestras?

- Es obvio que para poder cubrir con éxito los objetivos marcados, cada una de las etapas del proceso de Investigación tiene sus pautas y, sobre todo, su temporalidad.
- El esquema en fases, permite economizar gastos e ir cubriendo etapas en función de cómo va respondiendo el entorno.
- La Investigación Preliminar requiere sobre todo una buena capacidad para obtener indicios, “sin necesidad de ensuciarnos las manos”. Sus puntos fuertes están en:
 - Estudio histórico del emplazamiento. Da la impresión de que por ahí nuestro suelo es sospechoso.
 - Visita de campo. Las continuas visitas que hemos realizado no sólo confirman lo anterior, sino que además, se sigue usando la zona, a escondidas, para seguir vertiendo residuos.
- Confirmado lo anterior se sube al siguiente “escalón”.

¿Cómo tomar las muestras?

- La fase exploratoria requiere que tomemos muestras... Hay que ensuciarse las manos.
- Para ello, y antes de hacer nada, debemos ser conscientes que las muestras deben ser representativas.
- En nuestro caso, hemos visto una importante heterogeneidad que se traduce en la clasificación del entorno en 4 subáreas principales.
- La clasificación se basa en el hecho de que en unas predominan unos residuos frente a otros.

¿Cómo tomar las muestras?

- Establecidas las subzonas procedemos a la limpieza de residuos de cada una de ellas. Utilizaremos para ello, sistemas mecánicos en las zonas cercanas al camino, y procedimientos manuales, provistos de palas, en las zonas de los taludes. Cuidando no alterar en exceso el suelo que queda después de la limpieza, para que mantenga lo mejor posible el impacto de la basura que ha tenido encima.
- Después de la limpieza, la delimitación.

¿Cómo tomar las muestras?

- Dicha delimitación con las correspondientes estacas en cada subzona se pueden visualizar en [MUESTREO.PPT](#).
- En cualquier caso, en esta presentación general pretendemos argumentar con cierta base teórica, cómo debemos tomar las muestras en las dos fases de la investigación que nos quedan... Continuemos.

¿Cómo tomar las muestras?

- La estrategia de muestreo viene determinada por 3 condicionantes:
 - Objetivos de la investigación.
 - Información previa disponible.
 - El tiempo, dinero y esfuerzos que se pueden dedicar a la investigación.
- El primer factor es obvio, casi siempre.
- El segundo es acercarnos al problema desde lejos consultando la historia del emplazamiento y, sobre todo, visitándolo.
- El tercero es el que, realmente, nos va a limitar hasta dónde podemos llegar: Investigación Exploratoria y Detallada.

Fases de la exploración.

- **Investigación preliminar.**
 - Visita de campo, tomaremos fotos de la zona y referencias geográficas, climáticas, edafológicas, etc.
 - Estudio histórico del emplazamiento.
 - Tras la evaluación, se tendrá una idea de los posibles contaminantes a investigar.
- **Investigación exploratoria.**
 - Diseño de muestreo. Definición de subáreas.
 - Análisis de los contaminantes y caracterización general, mediante muestras mixtas (compuestas) de las subáreas delimitadas.
 - Si los parámetros están por encima de los valores de calidad, se incluyen en una lista de contaminantes y se pasa a ...
- **Investigación detallada.**
 - Estudio profundo en superficie y en profundidad de los contaminantes catalogados en la etapa anterior.
 - Se analizan otras sustancias que podrían estar.
 - Las muestras serán individuales o simples.

¿Cómo tomar las muestras?

- Estos últimos requieren que definamos, como hemos dicho antes, una estrategia para medir la presencia de sustancias contaminantes en el suelo que queremos estudiar.
- Como nuestro propósito es ir por etapas, nos preguntamos qué estrategia es la adecuada para la fase exploratoria.

¿Cómo tomar las muestras?

- Normalmente, las vías son:
 - Determinar la presencia de contaminantes.
 - Establecer la lista de ellos, facilitando para cada uno de ellos unos valores medios y de reparto espacial.
 - Distinguir subáreas o estratos separables dentro de la zona.
- En nuestro caso, hemos empezado por la 3ª etapa, dado que los Residuos Sólidos Urbanos eran visibles y, nos planteamos, como hipótesis nula que los contaminantes van a estar en concomitancia con los residuos de los que pueden proceder y cercanos en el espacio.

¿Cómo tomar las muestras?

- Las subzonas las delimitamos con estacas o mojones, dado que es difícil encontrar referencias no cambiantes en la zona. Las estacas se han establecido a distancias concretas unas de otras dentro de la subzona.
- Una vez hecho esto, lo siguiente es la localización de los puntos de muestreo, esto es, el diseño de muestreo (malla de muestreo).

¿Cómo tomar las muestras?

- Como sabemos, podemos elegir la localización:
 - Al azar.
 - Sistemático al azar.
 - Sistemático
 - Tresbolillo.
 - En gradiente.

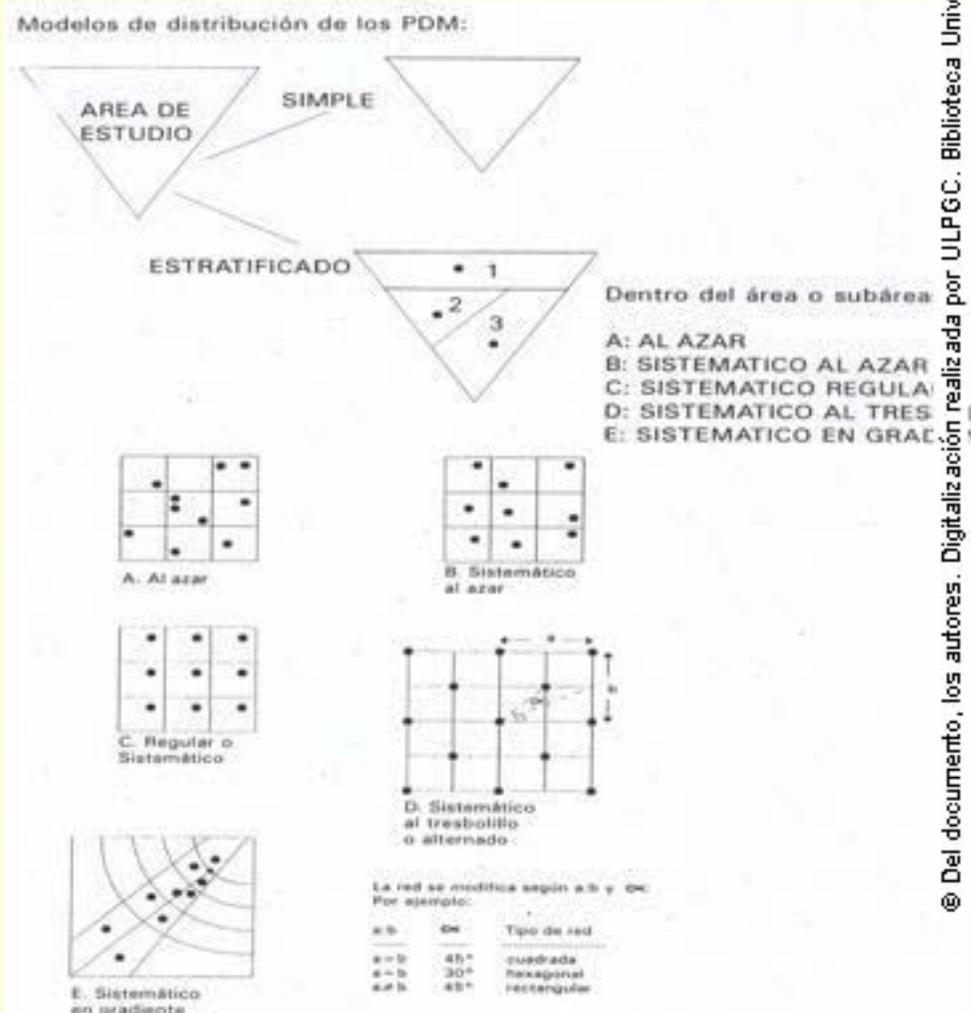
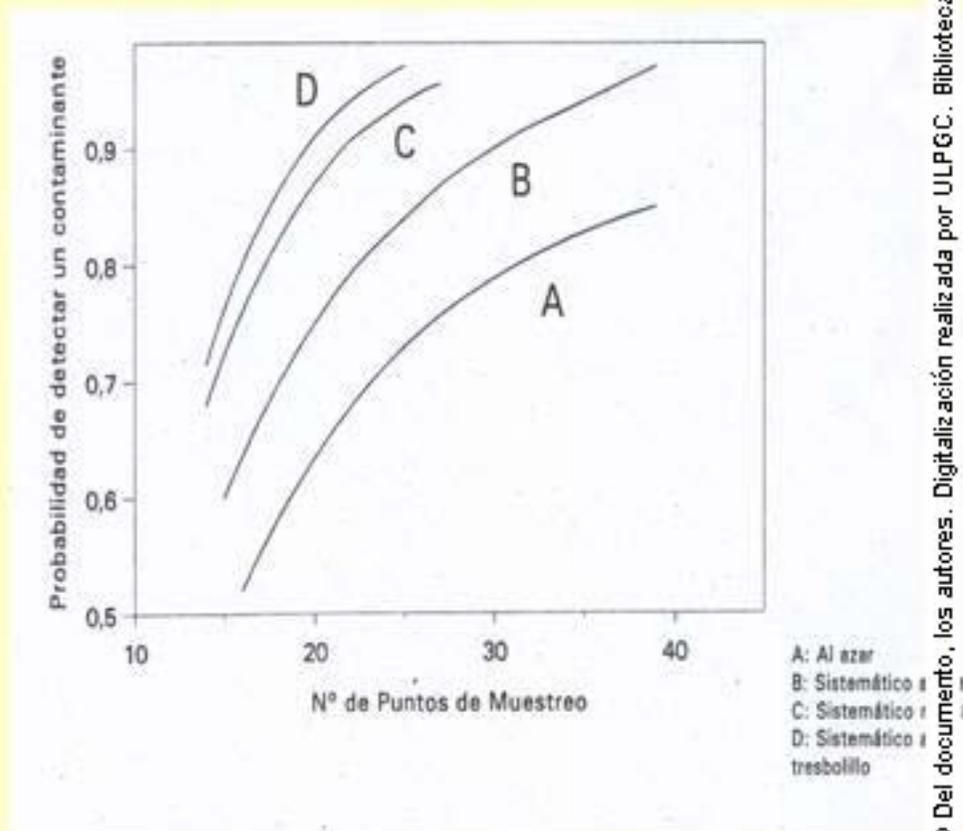


Figura 2: Modelos de distribución espacial de puntos de muestreo.

¿Cómo tomar las muestras?

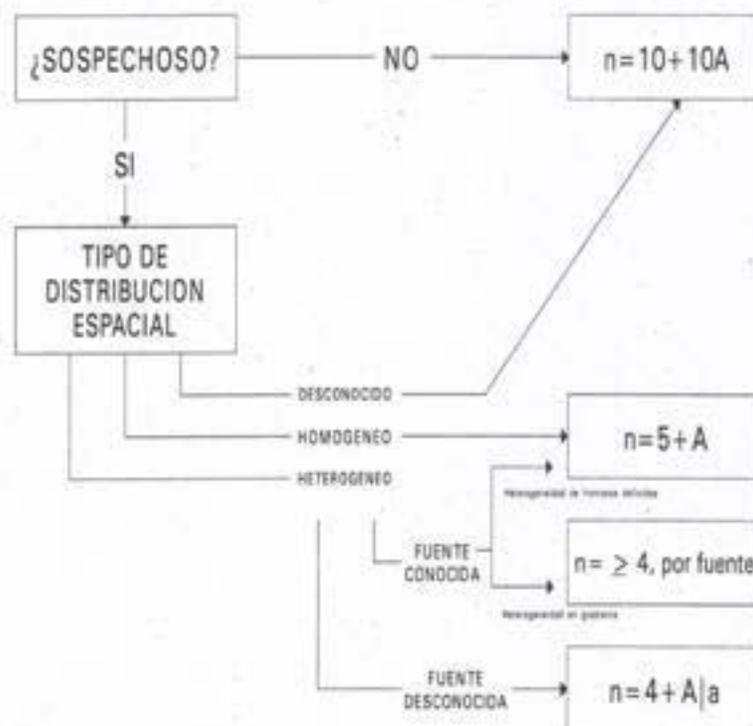
- En nuestro caso, vamos a elegir el sistemático regular, en cada subzona, para la fase exploratoria.
- Hemos elegido esta opción, porque con un número menor de muestras, y sin la complicación del tresbolillo, podemos garantizar una mayor probabilidad de encontrar a un determinado contaminante.



¿Cómo tomar las muestras?

- Resumiendo, las fases que hay que seguir en la exploratoria, se pueden ver en el esquema de al lado
- Donde A es el área de la subzona en Hectáreas.

FASE DE INVESTIGACION EXPLORATORIA

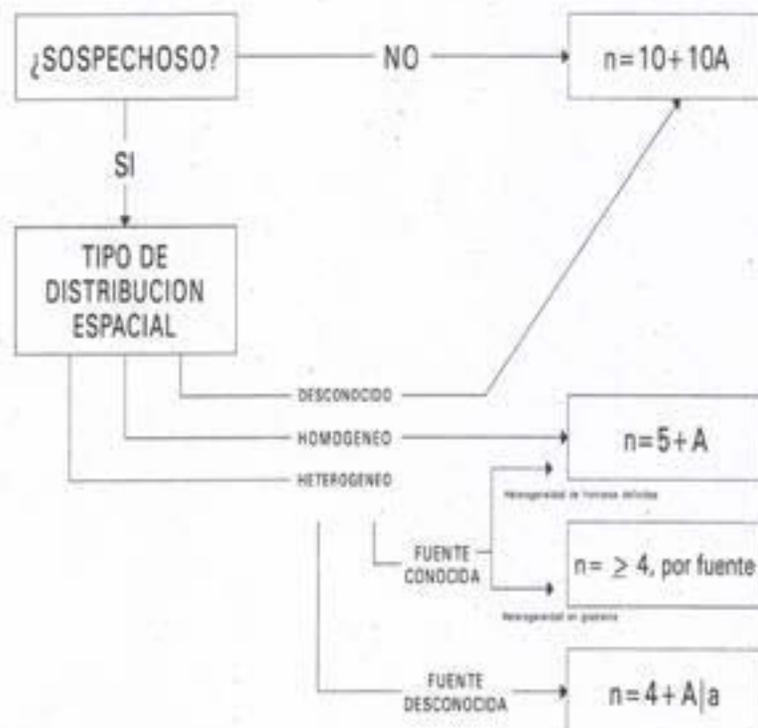


A = superficie en Ha de la zona de estudio
a = superficie de la zona supuestamente contaminada

¿Cómo tomar las muestras?

- En nuestro caso, tomamos la situación característica de los vertederos, polígonos industriales y minas abandonadas. Esto es, heterogeneidad espacial de fuente conocida.
- El número de puntos de muestreo será $n = 5 + A$.

FASE DE INVESTIGACION EXPLORATORIA



A = superficie en Ha de la zona de estudio
a = superficie de la zona supuestamente contaminada

Establecimiento de los PDM

- Hemos dividido el vertedero en 4 zonas: Z1, Z2, Z3 y Z4.

Zonas	Área (Ha)	Nº Puntos de Muestreo (PDM)
Z1	17.85	23
Z2	52.04	57
Z3	41.65	48
Z4	20.35	25

[Volver a Muestreo](#)

¿Qué vamos a buscar?

- De acuerdo con nuestro criterio de elección y delimitación de subáreas, buscaremos en la fase exploratoria y siempre con muestras compuestas (mixtas), aquellos parámetros característicos de los residuos predominantes.
- Ojo las muestras mixtas deben mezclarse en el Laboratorio, nunca en el campo.
- Debe prestarse mucha atención en los tiempos de conservación y si hay parámetros que pueden determinarse in situ, realizar la medida, sin dilación. Otro factor importante es la limpieza de los utensilios toma-muestras, todo esto se detalla en los Protocolos (archivos pdf) del Menú Principal de este trabajo.
- En la diapositiva siguiente resumiremos mediante Tablas, para cada zona, los parámetros a determinar.
- Éstos van a definir un número de muestras por PDM, en función de la cantidad de ensayos de laboratorio que se necesiten.
- Debemos recordar, véase los Protocolos, cuáles son las necesidades de nuestro Laboratorio en cuanto a cantidad de suelo por ensayo (generalmente no menos de un recipiente de 200 ml, lo normal es alrededor de 1 kg de suelo por grupo de parámetro).

¿Qué vamos a buscar?

- En Z1, que debemos localizar 23 PDM, repartidas de forma sistemática-regular en la subárea, debemos tomar de cada punto, 3 muestras una para cada grupo, descrito en la Tabla.

Metales Pesados	Fisicoquímicos	Orgánicos Persistentes
Fe	pH	Ftalatos
Cr	Peso seco	Dioxinas
Ni	Humedad	PCB's
Pb	% Arcilla	Pesticidas OCs
Cd	% Mat. Orgánica	H. Arom. Polic.

Análisis de riesgos

- Si la investigación exploratoria nos da una lista de contaminantes a investigar se ve cuál es el grado de contaminación.
- Si los niveles superan el máximo permisible que supone riesgo para el medio ambiente y los seres vivos se procede a evaluar los riesgos en la zona.

¿Qué vamos a buscar?

- En Z2, que debemos localizar 57 PDM, repartidos de forma sistemática-regular en la subárea, debemos tomar de cada punto, 2 muestras una para cada grupo, descrito en la Tabla.

Metales Pesados	Fisicoquímicos
Fe	pH
Cr	Peso seco
Ni	Humedad
Pb	% Arcilla
Cd	% Mat. Orgánica

¿Qué vamos a buscar?

- En Z3 y Z4, que debemos localizar 47 y 25 PDM, respectivamente, repartidos de forma sistemática-regular en la subárea, debemos tomar de cada punto, 2 muestras de suelo una para cada grupo, descrito en la Tabla; y una muestra adicional más de gas de suelo.

Metales Pesados (Suelo)	Fisicoquímicos (Suelo)	Gases (Gas de suelo)
Fe	pH	Metano
Cr	Peso seco	Volátiles
Ni	Humedad	
Pb	% Arcilla	
Cd	% Mat. Orgánica	

Explicación para Z3 y Z4

- El hecho de que en estas zonas se haya procedido a la “mayor retirada” de residuos hacia el Salto del Negro, y el hecho observable de que aparecen restos, sobre todo metálicos enterrados y semienterrados, nos lleva a pensar que tal vez la retirada de residuos orgánicos no fue completa y se esté produciendo cierta metanogénesis que debería ser comprobada.
- Aquí además habría que tomar muestras para analizar metales, junto con los parámetros fisicoquímicos del suelo.
- No se descarta para una investigación detallada, si los resultados de la exploración así lo aconsejan, la investigación de otros contaminantes.

¿Cómo vamos a tomar las muestras?

- A la hora de tomar las muestras tenemos que tener presente 3 aspectos fundamentales:
 - Disponer de una guía metodológica de análisis.
 - Tener muy claro el proceso de Toma de muestras.
 - Una buena estrategia para el control de calidad de las muestras y, por ende, de los análisis.

Análisis del contenido de arcilla y metales.

- Como quiera que el contenido en arcillas, así como el de la materia orgánica, van a ser imprescindibles a la hora de evaluar la especiación de los metales.
- Es crítico ver cómo se determinan el contenido de arcilla y de metales pesados.

Las muestras de las subáreas serán recogidas en ...

- Para las muestras de metales de las subáreas, con la identificación de acuerdo al diseño de muestreo ya visto para cada subárea, utilizaremos recipientes de plástico.
- Para los parámetros fisicoquímicos usaremos recipientes de vidrio al borosilicato.
- Para los orgánicos persistentes usaremos recipientes de vidrio al borosilicato.
- En aquellas zonas donde es previsible la liberación de gases debido a residuos enterrados, usaremos toma de muestras tipo canister para análisis de volátiles y metano, por cromatografía gaseosa. Si es posible dispondremos de un cromatógrafo de gases portátil con detector de conductividad térmica (CO , CO_2 , N_2 , O_2 , etc.) y FID (volátiles y metano).

Las tomas de muestras para la investigación exploratoria.

- La zona o subárea a muestrear debe ser exquisitamente limpiada de restos de residuos antes de proceder con el sondeo.
- Serán muestras compuestas que se mezclarán en el Laboratorio.
- Se tomarán 2 muestras cada m, hasta los 2 m.
- Empleándose una sonda de Edelman con alargadores hasta esa longitud.
- Utilizaremos una sonda de embudo para la superficie del suelo.
- Cada muestra individual será etiquetada en función de su profundidad y punto de muestreo.
- Anotándose en el libro de campo todas estas indicaciones, como se van a tomar 2 muestras en profundidad más una de superficie por punto de localización, tendríamos un total de 3 muestras por punto, además, se pretenden analizar en las subáreas los siguientes componentes:
 - Z1, metales, fisicoquímicos y COPs → total $3 \times 3 = 9$ por punto, total de puntos de la zona 23, total muestreo $23 \times 9 = 207$
 - Z2, analizamos metales y fisicoquímicos, $2 \times 3 = 6$ por punto, total de puntos de la zona 57, $57 \times 6 = 342$ muestras.
 - Z3 y Z4, analizamos metales, fisicoquímicos y gases, las muestras para gases las contamos aparte, porque serán analizadas a ser posible in situ, un total de 72 muestras. El resto se necesitan 6 por punto, $6 \times 72 = 432$ muestras.

Además de las sondas

- **Equipo auxiliar:**
- Azada.
- Recipientes para muestras.
- Etiquetas de identificación.
- Guantes de goma para el trasvase de la muestra.
- Pulverizador con agua destilada y/o acetona para limpiar la herramienta.
- Rollo de papel "tissue" tipo industrial y tejido tipo "cotton".
- Bolsas para recoger los desechos.
- Maza golpeadura.

No hay que olvidarse de los blancos.

- De acuerdo con las normas del muestreo, debemos ser estrictos a la hora de realizar tantos blancos como sean necesarios.
- Blancos de viaje.
- De calibración.
- Analíticos ...

Una vez realizada el muestreo

- Se debe llevar a cabo de acuerdo a las normas ya vistas el protocolo analítico, en función de lo que se quiera determinar con objeto de minimizar al máximo los errores.
- En el laboratorio se proceden a mezclar cuidadosamente las muestras para realizar los análisis sobre las muestras mixtas.
- Finalmente, comparar los resultados de acuerdo a los valores de calidad establecidos para los suelos sospechosos de contaminación.

Criterios básicos en el Análisis

- Parámetros a cuantificar y qué compuestos hay que considerar en cada parámetro.
- Metodología a emplear en el muestreo, conservación de la muestra y análisis.
 - Calidad de los análisis y niveles de sensibilidad requeridos.

Si la fase exploratoria es indicativa de contaminación ...

- Nuestro objetivo termina ahí, en catalogar el suelo, esto es lo que haría falta para demostrar lo que las visitas de campo han insinuado.
- El suelo del vertedero ilegal de Cardones está contaminado...
- A continuación, sería factible establecer un diseño de investigación detallada, que incorporara un estudio de la evolución de cada contaminante en el plano del suelo y en profundidad, esto es, muestras individuales.
- Aquí habría que incluir el [análisis de riesgos](#).

Sería cuestión de plantearse hacer algo.

- A la vista de la investigación preliminar, es casi probable que la fase exploratoria nos lleve a la conclusión de que el suelo está contaminado.
- Hay que realizar una evaluación detallada de las zonas y luego el análisis de riesgos.
- Pero también hay que plantear soluciones para remediar el desaguizado.
- Nosotros proponemos que se debería proceder con el [sellado del vertedero](#).

[Volver Menú Principal](#)

Tres puntos a considerar:

- Definición del problema y de los objetivos analíticos: Concentración y sensibilidad.
 - Elección del método.
- Se debe indicar la metodología empleada y qué compuestos han sido tomados en cuenta, si su determinación requiere el análisis de grupos de compuestos: Aromáticos volátiles suma de Tolueno, Benceno, Etilbenceno y los tres isómeros del xileno.

El análisis de suelo se basa:

- Equipamiento de laboratorio muy variado y costoso.
- Personal altamente cualificado.

Puntos clave del análisis en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados:

- **Tamaño de la muestra.** Heterogeneidad, tamaño de la muestra es crítico en el resultado analítico.
- **Naturaleza de la muestra.** No es suelo en sentido estricto, sino escombros, residuos y materiales de todo tipo depositados o vertidos en él como resultado de las actividades realizadas sobre su superficie.
- **Estabilidad de la muestra.** Una vez que el suelo ha resultado alterado y expuesto al aire al ser muestreado, algunos contaminantes pueden sufrir cambios.
 - **Estabilidad de los contaminantes en el suelo.** Suelo se producen un número elevado de procesos gracias a los cuales se amortigua la afección originada por elevadas concentraciones de contaminante.
 - **Tamaño de la partícula.** A la hora de verificar extracciones reproducibles es preferible tener tamaños de partícula de suelo uniforme.
- **Secado de la muestra.** Si se realiza un secado sobre la muestra se pueden producir pérdidas de sustancias volátiles.
- **Origen de los contaminantes.** Pueden existir valores naturales de concentración de sustancias elevados y podrían ser interpretados de forma errónea.
- **Complejidad de la matriz suelo.** El suelo contaminado es una matriz compleja, la aplicación de técnicas instrumentales se vuelve delicada debido a la gran cantidad de interferencias.
 - **Errores de representatividad de la muestra.** Es posible que se encuentren diferencias significativas en la composición a corta distancia. Estos errores se subsanan aumentando el número de muestras tomadas en un determinado emplazamiento.

Objetivos a alcanzar en el análisis

- **Diseño del programa analítico.**
 - **Control de calidad** en las operaciones de toma de muestras.
 - **Unificación de criterios** en los procedimientos de conservación y análisis de las muestras.

Objetivos a alcanzar en el análisis

- **Recopilación de los métodos y normativas** publicadas en materia de preservación y análisis químico de muestras de suelo.
- **Revisión de las metodologías** recopiladas y evaluación de los problemas que se derivan de la aplicación de las mismas.
- **Elaboración de procedimientos de análisis** que fomenten la unificación de criterios.

Investigación Preliminar

- Confirmación de los indicios que muestran “a priori” una posible contaminación del suelo.
- Basándonos fundamentalmente en la información proporcionada por el estudio histórico y la visita de campo.
- No se realiza toma de muestra alguna.
- Si no hay indicios, el suelo se cataloga como no sospechoso y no se continúa el trabajo.
- Si hay indicios, el suelo es sospechoso y se debe realizar la siguiente fase del estudio.

[Volver Principal](#)

Estudio histórico del emplazamiento

- Principal herramienta para seleccionar contaminantes.
- La calidad de la investigación está directamente relacionada al esfuerzo en el estudio histórico.
- El conocimiento profundo de la evolución del suelo, permite acotar con un grado aceptable el número y el tipo de contaminantes.
- En este caso, estudiar la naturaleza de los residuos depositados (vertederos) clave para la elaboración de una estrategia de análisis químico.

Datos del estudio histórico.

- Enero 99, N° 16, se publica en la página 11 en la sección de Noticias. Una nota acerca del vertedero del Portichuelo. Nota que se reproduce íntegramente en la siguiente diapositiva. Según esto los vecinos denuncian que los vertidos, aunque de forma menos continua, prosiguen. En el mes de Noviembre del 98, ven los primeros movimientos de camiones y tractores que continúan a la fecha trabajando en la recuperación del entorno. En principio, los vecinos se sienten contentos por este hecho.

Datos del estudio histórico.

NOTICIAS

EL VERTEDERO DEL PORTICHUELO

Desde aproximadamente el año 1985 vimos a la orilla de la carretera y a la margen izquierda con dirección a Cardones algunos vertidos esporádicos de particulares, pero aquel hoyo cada vez si iba llenando llenando a vez una chabona. Por parte del Ayuntamiento de la Ciudad de Arucas se procedió a rellenarlo de tierra, pasando los vertidos a la otra orilla y poco a poco adentrándose en la ladera siendo estos continuos a principios de los 90, es tanta la cantidad que los recuperadores de chatarra etc., prenden fuego llegando las cenizas y humos a parte de los vecinos de Tenoya, por lo surgen quejas y denuncias sin solución, incluso reiteradas veces la Asociación de Vecinos oficialmente hace constancia de los hechos., pero el tiempo pasa y todo sigue igual.

El Colectivo Cultural el Valle de Te-

noya el día 22 de Junio de 1996 deja constancia en las dos columnas del Portichuelo de su condena .

De forma particular Lorenzo envia al Programa de Antena Tres TV un video el cual salió en varias ocasiones por su importancia fatal.

El periódico local Canarias 7 el día 17 de abril de 1998 publica un artículo oficial en la que manifiesta el Ilustre Ayuntamiento de la Ciudad de Arucas el cierre del vertedero, pero pasan los meses y de forma menos continua prosiguen los vertidos y por fin en el mes de Noviembre vemos movimientos de camiones y tractores que continúan a la fecha trabajando en recuperación del entorno.

Los Tenoyeros los mas afectados nos sentimos muy contentos y agradecemos al citado Ayuntamiento el ejemplo de mejorar el lugar por lo que si antes denunciábamos ahora felicitamos.

Datos del estudio histórico.

-Noviembre-Diciembre de 2003, N° 41, se publica en la página 15 por Pepe Estebán, un comentario de queja por la desaparición del “emblemático ARCO DEL PORTICHUELO”. En ese artículo especifica que la rehabilitación del vertedero es sólo parcial (“mejorado en parte”). Y comenta, además, que en el lugar donde estaba el arco, han plantado 3 palmeras, que espera sean cuidadas.

-A día de hoy las palmeras han sucumbido al ¿descuido o a la contaminación del suelo que las alimentó?

-Hoy en día no hay ARCO, ni tampoco palmeras.

Datos del estudio histórico.



Datos del estudio histórico.

-Los vecinos de Tenoya se quejan de las incineraciones nocturnas y diurnas en el vertedero.

-Las fotos cedidas por el Colectivo Cultural “El Valle de Tenoya” han sido realizadas por Agustín Torón.

-Las de las incineraciones cubren un período de 2 años desde Junio 96 a Junio del 98.

-Incineraciones de neumáticos.

-Los humos llegan hasta el barrio que pertenece al Municipio de Las Palmas de Gran Canaria, mientras que el vertedero pertenece al Municipio de Arucas.



Datos del estudio histórico.

-Se observa claramente el escalón frontal a la vera del camino, prueba inequívoca del uso del emplazamiento a la extracción de áridos.

-Hoy ese escalón ha desaparecido porque ha sido tapado por el relleno de tierra, escombros, etc.

-Según comenta Pepe Estebán, el relleno era una mezcla de todo que incluía entre otras: Neumáticos, Aceite lubricante de vehículos, armaduras de hierro, restos de hormigón, electrodomésticos viejos, chatarra de coches, etc.

-Obviamente, esta aseveración, parece tomar cuerpo, ante la evidencia de materiales que asoman a la superficie por efecto de las lluvias que han dejado ver estos vertidos.



Datos del estudio histórico.

- **Según informaciones de los vecinos de Tenoya existe un pozo, que ahora está clausurado, denominado “Pozo de los Betancores” que posiblemente se ha visto afectado por las décadas de vertidos en la zona, ya que está justo debajo del vertedero.**
- **También informan de la presencia de un manantial de agua en las inmediaciones de la zona, que pudiera estar afectado.**
- **Un trabajador de la explotación ganadera adyacente nos informa que se siguen realizando depósitos de residuos por parte de la ciudadanía sin ningún control.**
- **En el año 2003 se inaugura un punto limpio a escasos 300 m de la zona de vertidos: Punto Limpio del Perdigón. Al principio se prevé que los vecinos de la comarca que incluye algunos municipios de la Mancomunidad del Norte pueden ahí depositar escombros (500 kg/persona/día).**
- **A día de hoy se ha rebajado a 60 kg de escombros.**
- **Las razones de esta disminución hay que buscarla en la información dada por un trabajador del Punto limpio y por las noticias vertidas por el periódico digital del norte: Infonorte. Se produjeron quejas importantes a este respecto.**
- **Razones fundamentalmente de tipo económico. Un camión cargado de escombros hacia un punto de relleno permitido le cuesta al Cabildo dinero.**

Datos del estudio histórico.

- Estamos ante la paradoja de que el Punto Limpio, se financió en su totalidad con fondos FEDER y ahora lo lleva una empresa privada que cobra al Cabildo por esa gestión.
- Ante esta situación no es de extrañar que la gente prefiera seguir tirando escombros en grandes cantidades en la zona del Portichuelo.

Punto limpio del Perdigón



Datos de Interés

- **Según informaciones de los vecinos, sobre todo de los mayores, la zona del Portichuelo empezó siendo una servidumbre de paso hacia la montaña Blanca que se utilizó como cantera de áridos.**
- **Parece que esto es así, si vemos las fotos siguientes:**



Montaña de la que se empezó a extraer áridos.

Datos de interés

- Información acerca del emplazamiento.
 - Mediante documentos oficiales del Ayto.
 - Mediante Encuesta a los Vecinos, Colectivos vecinales, etc.
- Análisis de los procesos productivos: Depósitos de residuos.
- Características, composición química y cantidades de materias depositadas.
- Emisión de gases desde el suelo: Metanogénesis.

Datos de Interés



Datos de Interés



Datos de Interés



Datos de Interés

- La importancia de la cantera de áridos, parece que estribaba, porque de la montaña se extraía una arena silícica que tenía muy buenas aplicaciones constructivas.



Datos de interés

- Al principio, y al habilitarse esa entrada, la gente no sólo depositaba los residuos en el margen izquierdo de la carretera de Montaña Cardones dirección Cardones, sino que los depositaba en el interior de dicha servidumbre.

[Volver a Principal](#)

Datos del estudio histórico.

- No hay ninguna información documental por parte del Ayto. de Arucas.
- La concejalía de Medioambiente informó verbalmente de:
 - El vertedero empieza a funcionar como tal desde 1990-1998. Siempre ha sido ilegal.
 - En 1998 se encarga parece ser que a ARUTRANSA el cometido de retirar los residuos peligrosos para trasladarlos al vertedero de Salto del Negro.
 - Posterior tapado con tierra vegetal e inertes.
 - Se quedaron sorprendidos porque lo estaba previsto que durara 4 años lo terminaron en 8 meses.
 - Se supone que en el año 2000 el vertedero había dejado de serlo.
 - Se implantó una cierta vigilancia, pero se abandonó.
 - Incluso cree que no se siguen depositando residuos en la zona.
 - No se planteó ningún proyecto de impermeabilización y saneamiento de la zona.

Datos del estudio histórico.

- Vecinos de Tenoya, agrupados en el Colectivo Cultural “El Valle de Tenoya”, informan de quejas en actos públicos, por incineraciones nocturnas realizadas en la zona del vertedero del Portichuelo.
- Esta información está documentada mediante fotografías y las fotocopias de los boletines informativos que ellos han estado publicando desde hace tiempo.
- A continuación procedemos a destacar lo más relevante de la información, amablemente suministrada:

Datos del estudio histórico.

- A continuación procedemos a destacar lo más relevante de la información, amablemente suministrada en sus boletines:
 - Enero 97-Nº 4. En la página 4, en la sección los lectores opinan, el Sr. D. Francisco M. Guerra Lezcano, publica un artículo a 3 columnas, donde nos habla de la posibilidad de que la zona tuviese en el pasado un enorme interés histórico, dado que con casi toda probabilidad existió en la zona un importante asentamiento aborígen. Al igual que otras zonas que se extendían a lo largo del Bco. de Tenoya que pertenecían al reino de Agáldar. Esto se pone de manifiesto por la presencia de cuevas aborígenes, en todo lo que es hoy la Montaña Blanca. Este interés que podía tener la zona queda también reconocido por la presencia de antiguos caminos reales que llegaban hasta el Municipio norteño de Gáldar.

Datos del estudio histórico.

- Mayo 97 N° 6, se publica en la página 11, en la sección cultura, la marcha reivindicativa protagonizada por los vecinos el 22 de Junio de 1996, textualmente: “... Montaña Blanca, (... lugar donde se hizo un manifiesto de repulsa hacia el vertedero basurero que tanto nos perjudica en todos los sentidos)”. Publicado por José M. Sánchez Acosta.

Datos del estudio histórico.

- Mayo 98 N° 12, se publica en la página 9, en la sección cultura, y publicado por Agustín Torón Ramos, una nota de redacción que da cuenta de la publicación en el Canarias7 del 17 de Abril de 1998, de la decisión por parte del Ayto. de Arucas de eliminar el vertedero incontrolado de la zona del Portichuelo. La obra se ejecutará contratando a una empresa de Transportes y a personal en el paro.

NOTA DE REDACCION

26/ Canarias7 Periodico 17 de abril de 1998

AVIS

El Ayuntamiento eliminará el vertedero incontrolado de la zona del Portichuelo

Por Fin, ¿ Se cerrará el Vertedero?

Según noticia, aparecida en el periódico Canarias7, de fecha 17/04/98, parece ser que la pregunta que nos realizábamos al principio, será una realidad pronto.

Según dicha noticia para realizar la recuperación de dicho entorno, se ha contratado a una empresa de transportes y también se ha cogido personal del paro.

COLECTIVO CULTURAL
"EL VALLE DE FENOY"
NO AL VERTEDERO

22-6-

Datos del estudio histórico.

- La nota dice textualmente: "... Su inmediato precinto y vallado pondrán fin a la situación". Más abajo, continua diciendo: "... Durante años, los vertidos incontrolados de todo tipo de materiales, han convertido la trasera de la urbanización industrial Montaña Blanca en una zona de alta degradación y contaminación". La nota sigue diciendo: "... La Policía Local ... ha llevado a cabo un control exhaustivo durante varios meses y ha presentado numerosas denuncias, que serán tratadas en un próximo pleno". "La construcción de paredes y puertas que cierren esta zona, así como su limpieza y adecuación, unido a la creación de un punto limpio, cercano a la Montaña de Cardones, permitirá rehabilitar y recuperar esta zona".

Datos del estudio histórico.

- Y para finalizar, "... se está ultimando un proyecto de convenio con el INEM a través del cual una cuadrilla de trabajadores limpiarán y adecuarán los terrenos hasta ahora afectados por los vertidos. Todo este material será retirado por una empresa contratada al efecto mediante camiones, con lo que se espera que en breve plazo de tiempo la zona quede totalmente rehabilitada". Lo que se deduce de la nota es que lo del vallado y vigilancia no se ha cumplido, las puertas y paredes de protección para impedir el acceso tampoco se han construido y tampoco se menciona que se iba a rellenar la zona con "inertes y con tierra vegetal".

Ubicación Geográfica

- Situado en la zona denominada Portichuelo (Municipio de Arucas).
- **El entorno objeto de estudio se encuentra limitado al Este por el Barranco de Tenoya, estando situado en una ladera o vertiente de dicho Barranco.**
- **Noroeste se encuentra flanqueado por el Barranco del Cardón, al Sur por el Lomo Grande y San Francisco Javier.**
- **Se halla en la carretera comarcal GC-301, tomando el cruce de la carretera de Tenoya (GC-300) en dirección a Montaña Cardones.**
- **Es la entrada de un macizo que se levanta del Barranco de Tenoya con dos elevaciones que le flanquean en dirección Norte y Noroeste, Montaña Blanca (206 m) y Hoya López (263 m), respectivamente.**



GC-301

MONTAÑA
CARDONES

GC-300

TENOYA
TAMARACEITE
LAS PALMAS







MAPA DE LA ZONA

LONGITUD DEL EMPLAZAMIENTO



[Volver Principal](#)

Edafología de la zona.

- **El suelo de la zona en su origen natural, y de acuerdo a la recopilación realizada por Fernández Caldas y M. Tejedor, se clasifica dentro de los vertisoles de clima xérico y suelos fersialíticos.**
- **Esto le da a la zona una única caracterización desde el punto de vista edáfico:**
 - **Depósito de suelo sobre materiales antiguos.**
- **Esta característica nos permitirá establecer los parámetros fisicoquímicos básicos de calidad del suelo, con objeto de estudiar su caracterización general y comparar con los resultados recientes que pueden demostrarnos, la casi segura alteración antropogénica.**
- **Para ello, tomaremos como referencia el cuadro de propiedades fisicoquímicas que para ambos suelos, en la vertiente norte, establecieron dichos autores.**
- **Obviamente, a día de hoy, creemos que los suelos de la zona han sufrido una importante degradación de tipo antropogénico por los usos a los que ha sido sometido durante mucho tiempo.**

Vegetación



[Volver Menú Principal](#)

Tabla para suelos vertiente Norte-Gran Canaria.

Tipo	Horizonte	M. O. %	pH	T (meq/100g)	S/T	CaCO ₃ %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Arcilla %
Fersialítico	A _p	2.75	6.5	28.24	65.3	1.06	3.73	48.1
	B ₁	0.84	6.5	24.78	55.3	1.24	4.23	46.3
	B ₂₁ fe	0.57	6.6	31.34	50.5	34.25	3.21	50.5
	B _{22t}	0.34	6.8	34.17	62.4		2.80	58.2
Vertisol	B ₃	0.36	6.9	30.58	71.2		3.31	57.7
	A _p /B	0.48	8.8	37.40	100		6.09	61.2
	B	0.48	8.1	41.50	100		6.27	64.7
	IIB _{C_s}	0.19	8.6	41.60	100			62.2

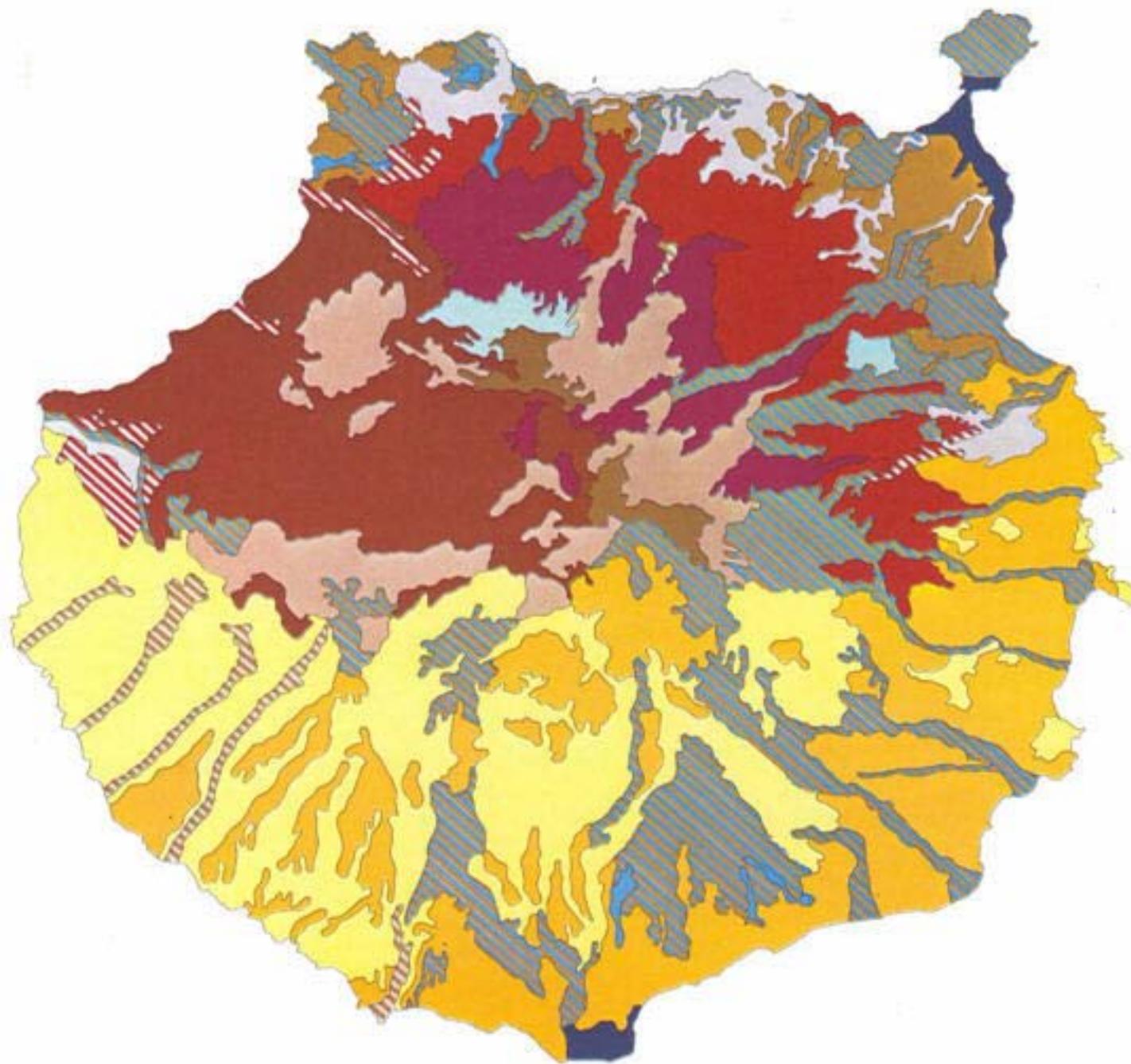
VERTISOLES: Se encuentran en vertientes montañosas en las islas. Tonalidad que van del rojo a gris. Son marcadamente arcillosos, de tipo montmorillonítico que se manifiestan por la formación de grietas anchas y profundas. Son tipo expansivo. Presentan saturación en bases, de pH, consecuentemente, alcalino y ocasionalmente ricos en sodio. Se suele apreciar en los suelos un encostramiento de tipo calizo friable en la base del perfil. Debido a sus constantes ciclos de dilatación y contracción así como su impermeabilidad lo hacen un suelo poco apto para la agricultura. Se usan en algunas partes del mundo (África tropical e India) para el cultivo del arroz y del algodón.

Suelos vertiente Norte-Gran Canaria

FERSIALÍTICOS: Vertientes de las islas más montañosas, con diferente grado de evolución y desarrollo. Los perfiles más desarrollados se encuentran generalmente en la vertiente norte de las islas montañosas (tal es el caso que nos ocupa, véase la Figura). Los perfiles de estos suelos presentan coloración roja intensa muy característica, debida a una importante liberación y acumulación de hierro en la masa del suelo. Contienen un porcentaje elevado de arcilla y su estructura es poliédrica o prismática. En su composición mineralógica intervienen arcillas 1/1 y 2/1, especialmente ilitas, óxidos e hidróxidos de hierro. En Canarias existen suelos fersialíticos, caracterizados por la presencia o ausencia de horizonte argílico y diferente grado de saturación de bases; observándose igualmente perfiles carbonatados (Gran Canaria, Lanzarote y Fuerteventura). Son muy fértiles.



Correlación entre Clima, Vegetación y Suelos. En función de la cota en la Isla.



- SUELOS MINERALES BRUTOS**
 - Litosoles
 - Regosoles sobre arena
- SUELOS POCO EVOLUCIONADOS**
 - Litosol + rankers
- VERTISOLES**
 - Vertisoles de clima xérico
 - Vertisoles de clima xérico + suelo
- ANDOSOLES**
 - Andosoles vitricos
- SUELOS EMPARDECIDOS**
 - Suelos pardos de clima xérico
 - Suelos pardos de clima xérico +
 - Suelos pardos + rankers
 - Suelos pardos ándicos
- SUELOS FERSIALÍTICOS**
 - Suelos pardos y/o suelos fersial
 - Suelos pardos y/o suelos fersial + vertisol de clima xérico
- SUELOS FERRALÍTICOS**
 - Suelo pardo ándico y/o suelo fe
- SUELOS DE CLIMA ÁRIDO**
 - Suelos sódicos + suelos marrones
 - Litosoles + andisoles

Tipo de vegetación.

- La vegetación se correlaciona con la cota hasta 200 m de las vertientes Norte de las Islas:
 - Klenio *Euphorbium Canariensis*.
 - Palmeras.
 - Crasuláceas: Tuneras, Pitas, Aloe, etc.
 - Dragos.
 - Plataneras.

Vegetación



Vegetación



Vegetación

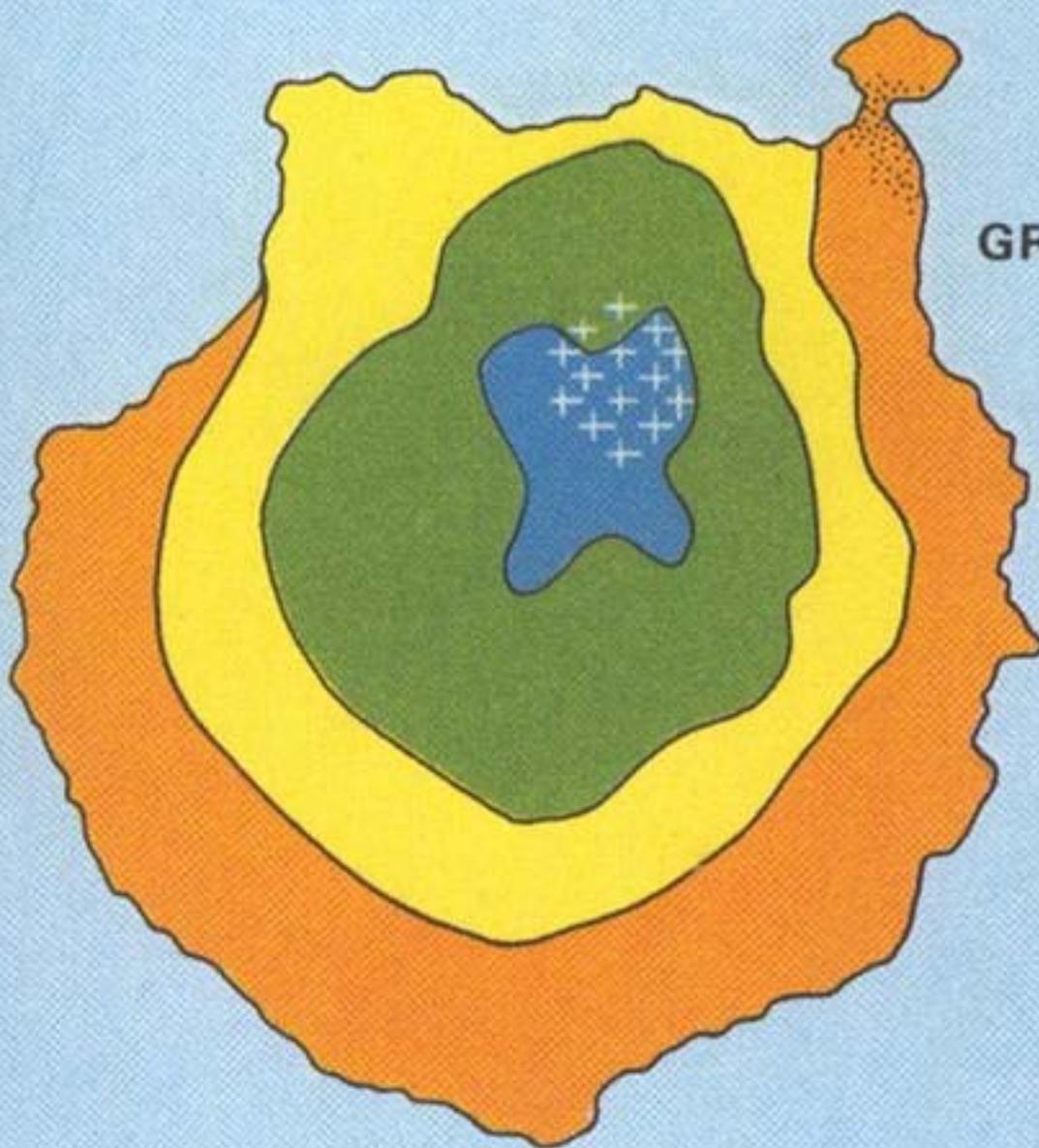


Clima de la zona

- En la clasificación isoclimática de Köppen, la zona se ubica y se cataloga como *BShs*.
- *BShs*: “Tipo BS, seco y estepario, total anual de precipitaciones es inferior a 2 veces la temperatura media anual, que sigue siendo superior a 18 °C”. También denominado clima xérico.
- Predominan en las zonas costeras de barlovento.
- Están expuestos a los vientos alisios, húmedos y frescos, por lo que presentan abundantes lluvias.
- Sector donde penetran todas las perturbaciones oceánicas.
- El código *hs* se debe a que poseen una temperatura media anual superior a 18 °C y un verano muy seco.

Clima de la zona

- Tal y como está orientada la zona, la ladera apunta al sector sureste, por lo que está relativamente protegida de los vientos alisios.
- No obstante, como quiera que la cota que la protege no es muy elevada, existen zonas, sobre todo las cercanas a la carretera que están más expuestas a los vientos.
- Esto podría originar cierta transferencia de contaminantes. Los vientos alisios tienen una frecuencia en la zona del 75% en períodos que van desde Marzo a Septiembre.



GRAN CANARIA

[Volver Principales](#)

- BWhs  Desértico cálido con verano seco
- BShs  Estepario cálido con verano seco
- Csa  Templado con verano cálido y seco
- Csb  Templado con verano fresco y seco
- Csc  Templado con verano frío y seco
- v  Retraso de los máximos y mínimos térmicos
- n  Nieblas frecuentes
- Dsc  Frío con verano frío y seco

Superficie del entorno.

- La superficie la hemos dividido en 4 zonas, que denominamos:
 - Z1, área de 1785 m²
 - Z2, área total 2405 m²
 - Z2IN, 1268 m²
 - Z2EX, 1137 m²
 - Z3, área de 4165 m²
 - Z4, área de 2035 m²
 - TOTAL: 13189 m²

El criterio que se ha seguido.

- Z1 presenta residuos muy variados que van desde los plásticos, maderas, restos de construcción, latas, electrodomésticos, material sanitario doméstico. Una zona donde también se ven restos de incineraciones indiscriminadas.
- Z2 tiene con preferencia restos de inertes procedentes de la construcción, muchos elementos metálicos de armaduras, neumáticos, etc. Por estar más cerca de la carretera recibe el impacto de las partículas de la combustión de los vehículos que pasan por ella.
- Z3 y Z4 presentan cierta homogeneidad y se han dividido en dos porque las escorrentías naturales de las aguas de la lluvia pueden aportar lixiviados hacia los estanques que tienen debajo. El tipo de residuo que se ha visto en esas zonas está enterrado y es preferentemente metálico.
- En estas zonas sería conveniente, poner tomadores de muestras de gases, sobre todo para medir metano no sea que los residuos orgánicos que se supone que han sido retirados, no lo hayan sido en su totalidad.

Área: 1.785 m²



X: 450.891,72 Y: 3.111.164,75

Escala aprox. 1:3.444

Área: 1.137 m²



X: 450.899,15 Y: 3.110.958,62

Escala aprox. 1:2.032

Área: 1.268 m²



Z2IN

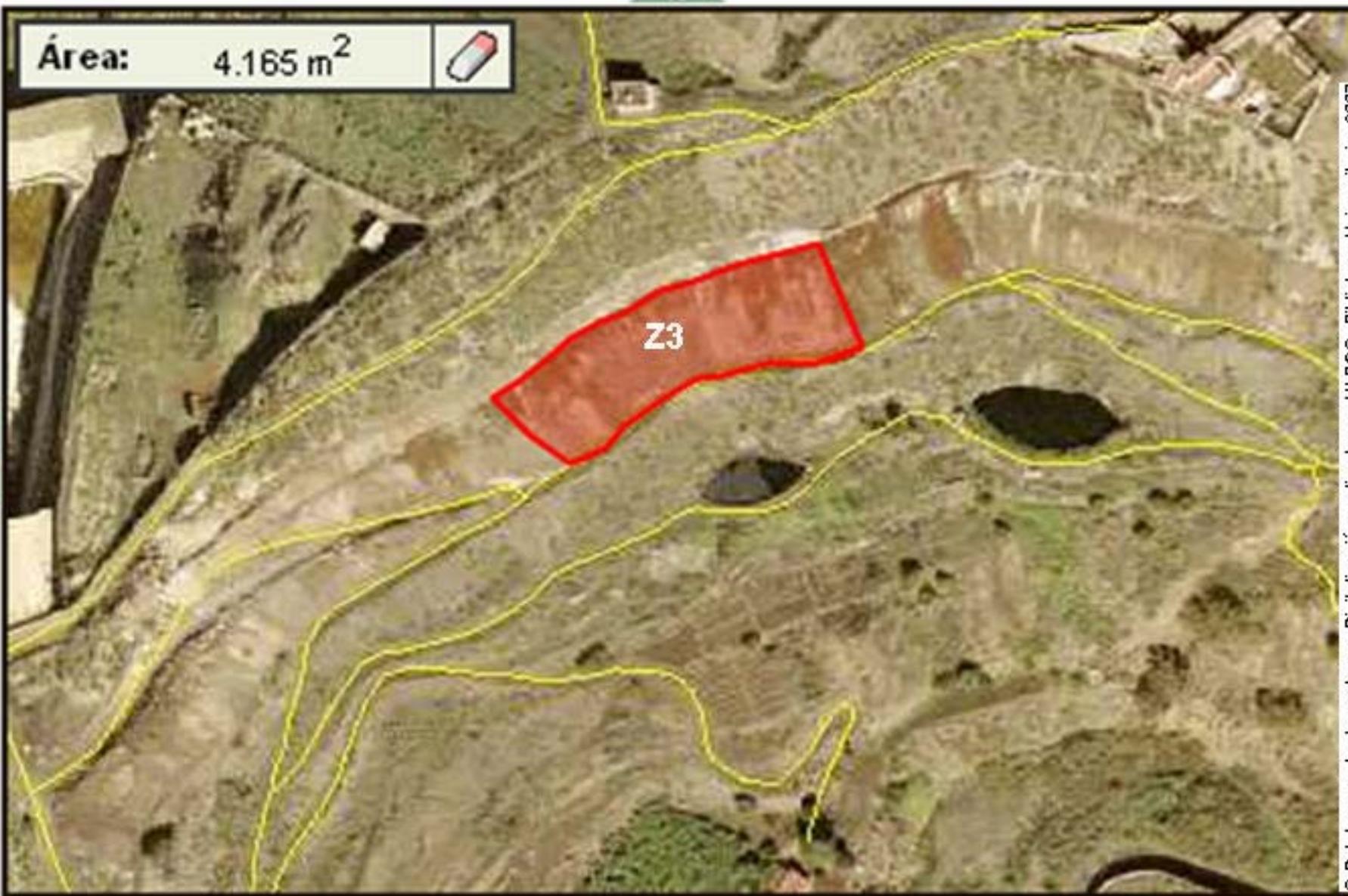
Ctra. Trasmontana A

X: 450.899,15 Y: 3.110.958,62

Escala aprox. 1:2.032

N

Área: 4.165 m² 



X: 451.066,19 Y: 3.111.092,44

Escala aprox. 1:4.148 

S

Área: 2.035 m²



[Volver a Principal](#)

X: 450.891,72 Y: 3.111.164,75

Escala aprox. 1:3.444

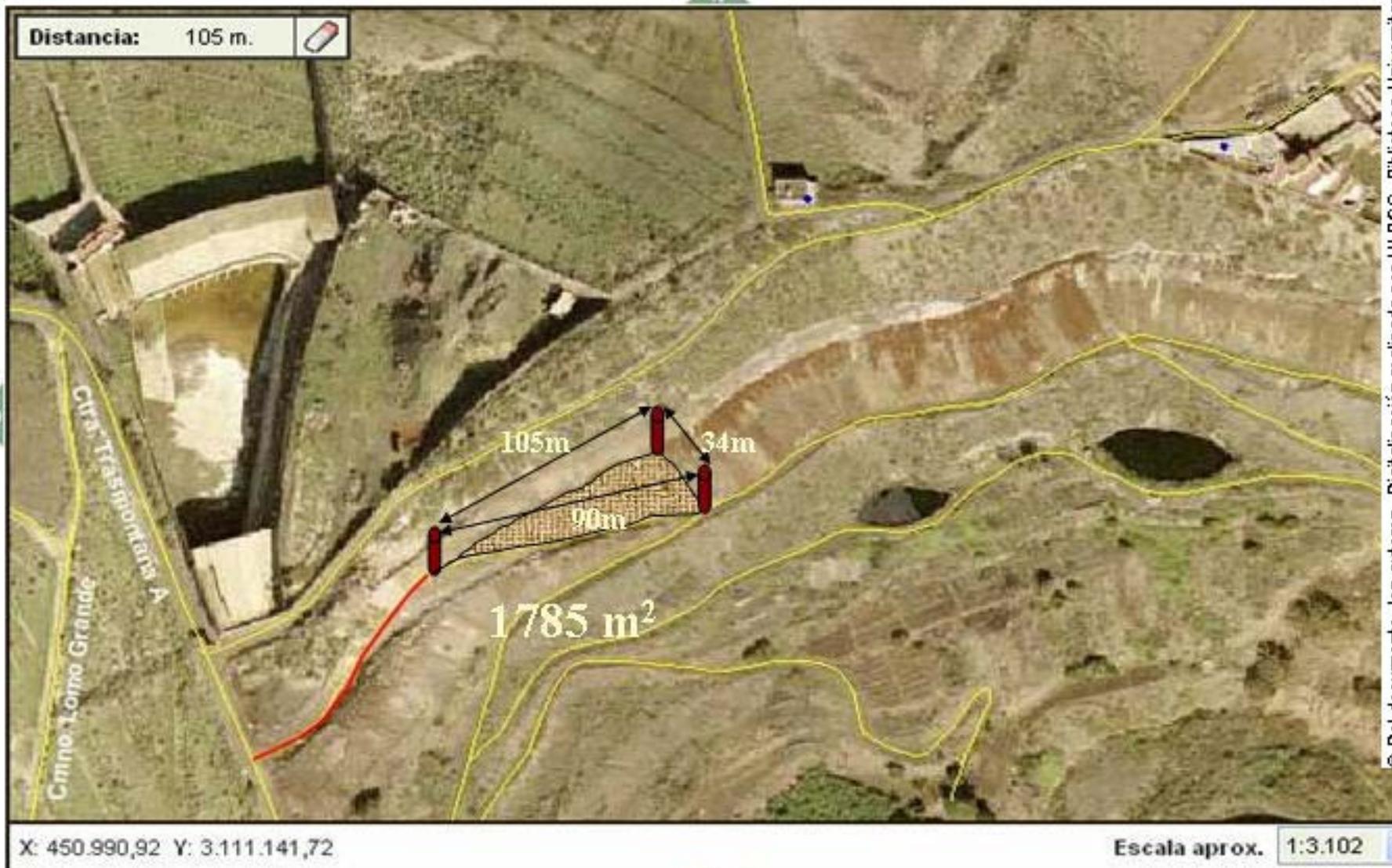
Identificación de áreas diferenciadas

- Es claro, como se podrá apreciar por las fotografías tomadas, que el entorno a estudiar es heterogéneo.
- Es por esto que dicho emplazamiento lo hemos dividido en 4 subáreas, donde se pueden distinguir 3 tipos de vertidos diferentes que explicaremos a continuación.

Subáreas

- **Zona Z1.** Es la subárea que comienza a 105 m, de la entrada (de la carretera), justo forma un triángulo aproximadamente isósceles y es la zona que más variedad de residuos presenta, además de haber claros indicios de incineraciones, por los restos carbonizados que se aprecian en el camino.
- La zona termina a la altura del cruce de caminos, a partir del cual los residuos ya no son tan apreciables, y lo que predomina es el impacto de los residuos antiguos enterrados bajo la tierra “vegetal” en los taludes. El área tiene 1875 m² de extensión.

Z1



Z1. Tipos de Residuos.



-Neumáticos.

-Inertes y restos de armaduras de hormigón.



-Plásticos: Agentes plastificantes, ftalatos, PVC, etc..

-Escombros: metales pesados e inorgánicos procedentes del cemento.

-Loza sanitaria: componentes de los esmaltes, materia orgánica.

-Sacos de abono químico: nutrientes.

-Latas de disolventes: Compuestos orgánicos volátiles (COV's), materia orgánica

Z1. Tipos de Residuos.



-Hacia el final de la subárea, en la intersección con el camino que desciende hacia el barranco, se ven los restos metálicos y de madera incinerada, posible: Dioxina, PAHs.

-Todo lo que se puede observar genera un grupo importante de posibles contaminantes: Orgánicos volátiles, semivolátiles, inorgánicos, metales pesados, Dioxina, PAHs y PCBs. Junto con los parámetros fisicoquímicos del suelo.



Z1. Tipos de Residuos.



Z1. Tipos de Residuos.



Z1. Tipos de Residuos.



Z1. Tipos de Residuos.



Z2. Tipos de Residuos.

- Esta zona, a su vez, la vamos a dividir en dos:
 - Una cercana a la carretera general hacia Montaña Cardones, € una subárea casi cuadrada con una gran homogeneidad en los residuos que contiene, dado que mayoritariamente son escombros y restos de metales. A partir de ahora la denominamos Z2EX.
 - La otra zona dentro de Z2 es muy similar a Z1 y es el triángulo que va por debajo del camino principal. Es idéntica a Z1 en cuanto a residuos. Se ha diferenciado de Z1, para diferenciar lo que sucede ladera arriba, donde hay depósitos de suelo “añadido”, de lo que pasa ladera abajo, donde el suelo es antiguo. A partir de ahora la denominamos Z2IN

Z2. Tipos de Residuos.

Un comentario:

- En cuanto a los presuntos “inertes” destacar que la normativa que regula el contenido de cromo hexavalente en los cementos es actual, por lo que la meteorización de las escombreras viejas pueden aportar este elemento al medio natural.
- En consecuencia en la subárea Z2EX nos preocuparemos por realizar en el suelo los análisis a los metales pesados y los parámetros fisicoquímicos del suelo.

Z2EX Localización



Z2EX. Tipos de Residuos.



Z2EX. Tipos de Residuos.



Z2EX. Tipos de Residuos.



Z2IN Localización



Z3 y Z4. Tipos de Residuos.

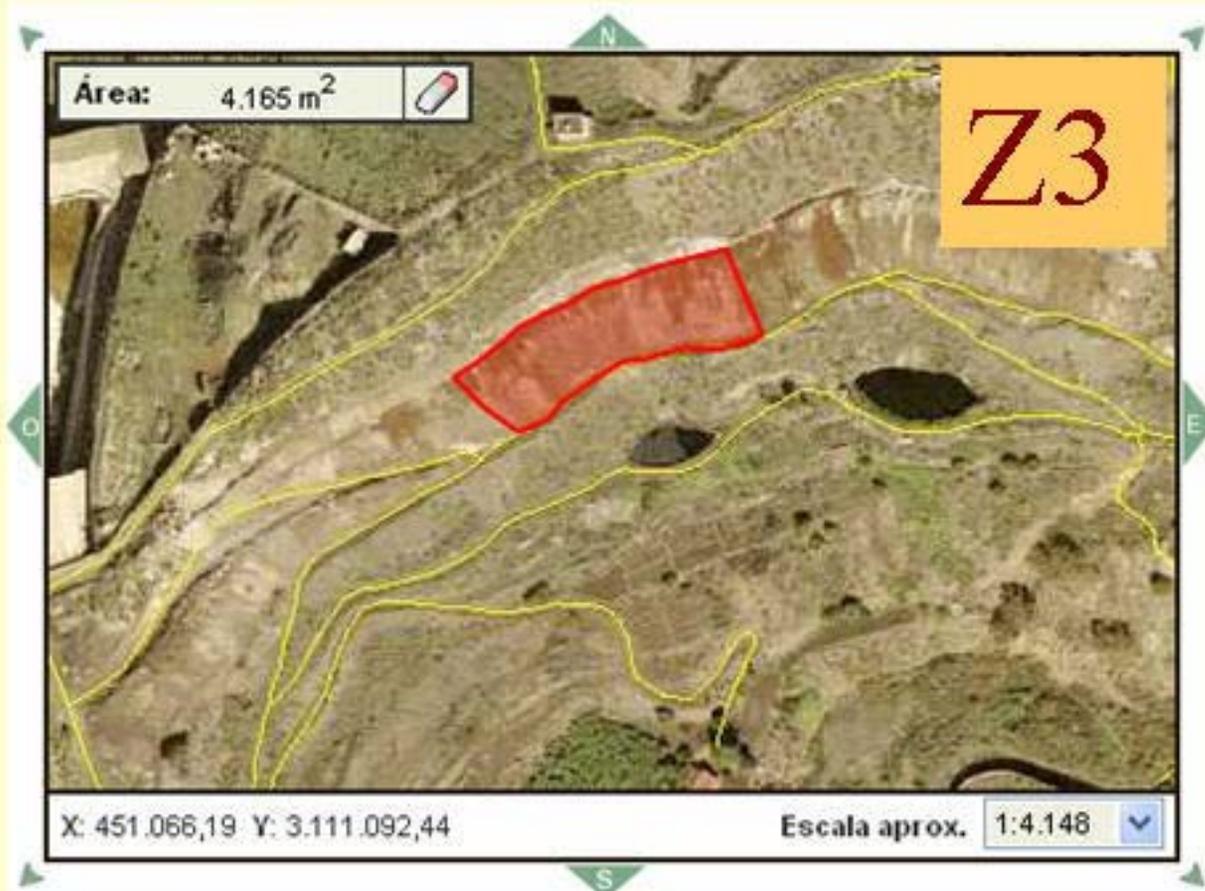
- La zona que hemos denominado Z3, constituye uno de los taludes de mayor pendiente de la zona a evaluar.
- Junto con la Z4, da la apariencia externa de que se trata de una zona carente de residuos.
- No obstante, se trata tan sólo de una apariencia, dado que son las zonas que, supuestamente, han sido limpiadas de vertidos en el momento en el que el Ayto. decidió dar una solución a los vertidos descontrolados en el entorno.
- Se aprecia que, las lluvias, han dejado ver que bajo el manto de tierra añadida aparece multitud de residuos metálicos procedentes de bidones oxidados y corrugados de hierro-acero que se ha utilizado en construcción.

Z3 y Z4. Tipos de Residuos.

- Al igual que la zona anterior, Z2, éstas podrían presentar una “aparente” homogeneidad en la distribución de posibles contaminantes, en cuanto a la naturaleza de los mismos.
- No obstante, como quiera que los residuos afloran después de haber estado enterrados durante un tiempo, sería conveniente no tomar como cierta la aseveración de que no existen residuos enterrados. Por esto, en estas zonas, junto con las determinaciones en el suelo superficial (0-1.5 m) de metales pesados, inorgánicos y parámetros fisicoquímicos; hemos decidido colocar, en puntos concretos, tomas de muestras de gases para ver si existe posible metanogénesis o presencia de orgánicos volátiles.
- Si los resultados son positivos a estos parámetros gaseosos, procederíamos en la fase exploratoria a abrir el abanico y tomar muestras para orgánicos volátiles en suelo, semivolátiles, PCBs, ftalatos y dioxinas.

Z3 y Z4. Localización.

- A la hora de establecer los puntos de muestreo, debemos ser conscientes, que en estas zonas, y dado la orografía de las mismas, se tiene que ser en extremo cauteloso con objeto de respetar las dimensiones de nuestra malla; sin que peligre nuestra integridad física ni se altere en exceso el entorno objeto de estudio.



Otro de los intereses de elegir esta subárea aparte es porque las aguas de escorrentía vierten sus lixiviados en uno de los estanques de las zonas de cultivo del fondo del barranco.

Z3 y Z4. Localización.

- A la hora de establecer los puntos de muestreo, debemos ser conscientes, que en estas zonas, y dado la orografía de las mismas, se tiene que ser en extremo cauteloso con objeto de respetar las dimensiones de nuestra malla; sin que peligre nuestra integridad física ni se altere en exceso el entorno objeto de estudio.



Otro de los intereses de elegir esta subárea aparte es porque las aguas de escorrentía vierten sus lixiviados en uno de los estanques de las zonas de cultivo de fondo del barranco.

Z3 y Z4. Localización.



Z3 y Z4. Localización.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



Z3 y Z4. Tipos de residuos.



[Volver Principa](#)

Procesos productivos adyacentes

- Los procesos productivos que han podido estar afectados por la actividad del vertedero incontrolado son:
 - Actividades agrícolas localizadas en el fondo del barranco.
 - Actividad ganadera de la explotación privada que está al lado de la entrada a la zona.

Localización de la actividad agrícola



Localización de la actividad agrícola



Actividad Ganadera. Localización.



Actividad Ganadera. Localización.



Actividad Ganadera. Localización.



Actividad Ganadera. Localización.



Otras actividades.

Debemos considerar, a partir de las informaciones recabadas por parte de vecinos, que también existen actividades de pastoreo y de paseos a caballo. Estas actividades deben ser tenidas en cuenta si se quiere profundizar en el análisis de riesgos del vertedero incontrolado.

Otra mención aparte requiere la apariencia que da la explotación ganadera, dado que el abrevadero de las vacas, está a un nivel inferior al lugar donde ellas eliminan sus restos, esto puede condicionar la toma de muestras en el estanque. En otras palabras, en el agua puede haber más contaminación procedente de la propia actividad ganadera que de la transferencia de contaminantes por parte del vertedero.

[Volver Principa](#)

Tabla de Sustancias químicas

Metales	Compuestos Inorgánicos	Compuestos aromáticos	Policíclicos aromáticos ²	Hidrocarburos clorados	Plaguicidas	Otros
As Cd Co Cu Cr Hg Ni Pb Zn	NH ₄ ⁺ CN ⁻ (Total libre) CN ⁻ (Total-complejado)	Benceno Etilbenceno Tolueno Xileno Fenoles ¹	Naftaleno Fenantreno Antraceno Fluorantreno Criseno Benzo(a) Pireno Benzo(k) Fluorantreno Indeno(1,2,3,c,d) pireno Benzo(ghi) perileno Benzo(a) antraceno	Clorados alifáticos Clorobencenos Clorofenoles PHAs clorados PCBs Dioxinas EOX ⁴	Organoclorados No organoclorados	THF Piridina Tetrahidroio Ciclohexano Estireno Ftalatos Aceite mine

¹ Fenoles es la suma de fenol y orto-, meta- y paracresol.

² Aceite mineral está relacionado con la suma de alcanos ramificados.

³ Se ha elegido esta serie de hidrocarburos policíclicos aromáticos porque coincide con la serie utilizada a nivel internacional, cubre cerca del 80% en peso del total de PHAs de la brea de carbón de hulla, es el perfil de PHAs que normalmente se detectan en el medio ambiente, y es posible comprobar la serie analíticamente.

⁴ Compuestos organohalogenados extraíbles.

[Volver Menú Principal](#)

Investigación Exploratoria

- Confirmar la presencia de contaminación.
- Acotar la lista de contaminantes sospechosos, facilitando para cada uno de ellos valores aproximados de concentración media y de heterogeneidad de reparto espacial.
- Distinguir subáreas o estratos independientes dentro de la zona de estudio.
- Si alguna de las sustancias elegidas supera los valores de referencia, se considerará necesario implantar medidas de control que permitan el seguimiento de los contaminantes en el tiempo.
- Si por el contrario ninguna de las sustancias o grupo de ellas estudiada supera los valores de referencia, la zona se considerará no contaminada y el proceso se dará por concluido.

[Volver Principal](#)

Investigación Detallada

- Recabar información relativa al carácter espacial (horizontal y vertical) y temporal de la contaminación para la evaluación de los riesgos actuales y futuros.
- Es la fase más intensa, tanto en lo que se refiere a la toma de muestras como a su análisis.
- Si llegados a este punto la concentración de algún contaminante supera los valores de referencia, en uno o en varios puntos del emplazamiento, se exige la planificación de un proyecto de saneamiento que detalla las medidas para la recuperación del suelo.
- Además sería conveniente la realización de un análisis de riesgos específicos.
- Si dicho análisis determina la existencia de riesgos inaceptables bien para la salud humana, bien para el medio ambiente, se procederá a tomar, como antes, medidas de recuperación.
- Si los riesgos son asumibles, se implantará medidas de control y preservación éstas dirigidas al aislamiento y neutralización de las fuentes de contaminación.

[Volver Principal](#)

Análisis de riesgos

- El análisis de riesgos debería incluir todos aquellos reservorios, cercanos al vertedero, que pudieran ser susceptibles de recibir el impacto de los contaminantes, mediante cualquier tipo de transferencia.
- Nosotros creemos que deben ser reservorios de interés, si la fase exploratoria, ha sido definitiva de contaminación, los siguientes:
 - Las zonas de cultivo, mediante las tomas de muestras en los estanques de la zona. Bastarían 3 muestras por cada estanque, en la fase exploratoria del mismo, se analizarían sobre todo metales, dado que está en la zona rica en escombros de inertes y armaduras de hormigón.
 - El estanque donde beben las vacas de la ganadería adyacente, dado que al tratarse de un vertedero, se han observado gaviotas y aves que van al vertedero y luego van a tomar agua al mismo estanque que las vacas, se deberían tomar 3 muestras como mínimo en fase exploratoria. Ojo, que aquí puede haber importante contaminación de las propias vacas que excretan sus purines al propio estanque.
 - Los pozos existentes en la zona, que son dos, denominados pozos de los Betancores, que probablemente presentarán un elevado grado de contaminación.
 - Las plantas del lugar que podrían estar afectadas sobre todo, por las incineraciones que se han realizado, de compuestos orgánicos persistentes. Estas plantas pueden ser vehículo para la contaminación de los herbívoros que pasten por la zona.

Fotos susceptibles del análisis de riesgos.



Fotos susceptibles del análisis de riesgos.



Fotos susceptibles análisis de riesgos.



Fotos susceptibles de análisis de riesgos.



Fotos susceptibles de análisis de riesgos.



Siguen echando basura ...



Es una pena que no se pueda fotografiar el olor que desprende el lugar. es de pura cadaverina y putrescina... ANIMALES MUERTOS.

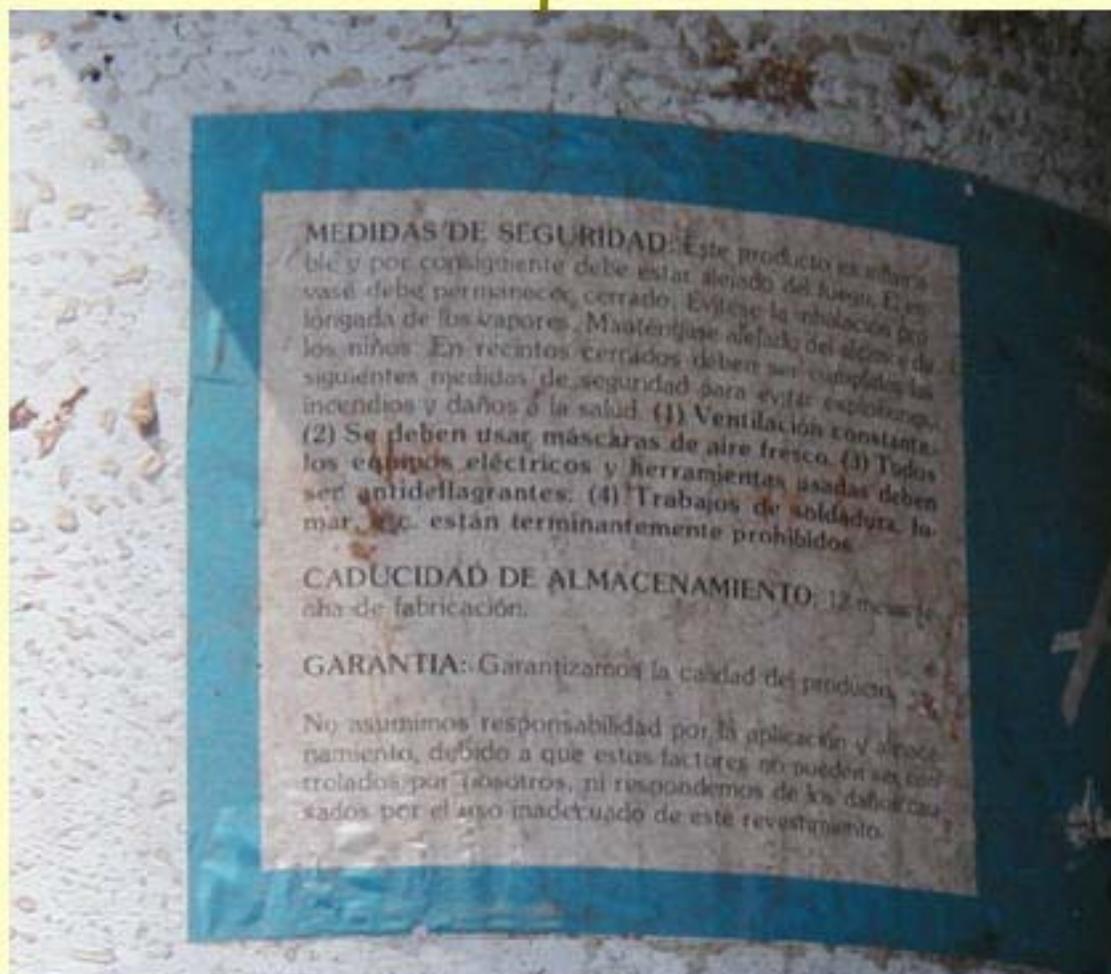
Más basura ...



Más basura ...



Incluso sustancias peligrosas ... contenidas en latas de pinturas especiales.



En el Guggenheim sería una obra de arte moderno.



No es de extrañar es un vertedero descontrolado



¿A qué no dudaríamos del aporte de dioxinas por las incineraciones recientes?



[Volver Menú Principal](#)

Futuros usos de la zona del Portichuelo según PGOU del Ayuntamiento de Arucas

Se prevé que la trasera de la Zona Industrial de Montaña Blanca, que fue durante décadas un vertedero “incontrolado”, se convierta en el futuro también en una zona industrial.

Aunque no está delimitada la zona exactamente a la ubicación del vertedero, es inicio de la industrialización de toda la zona.

Ahora mismo los planos que se presentan que han sido extraídos de la página web del Ayuntamiento de Arucas, se refieren, parece, a la parte Nororiental con respecto a la ubicación del vertedero.

**PLAN GENERAL DE ORDENACIÓN.
ADAPTACIÓN BÁSICA AL TR-LOTCENC '00**

EXCMO. AYUNTAMIENTO DE ARUCAS

AMBITO DE PLANEAMIENTO	SUELO URBANIZABLE SECTORIZADO
ZONA	PORTICHUELO
SECTOR URBANISTICO	UB-13

CONCEPTO	PLANOS-ESCALA	
PROPUESTA	CARTOGRAFÍA DE REFERENCIA	A-4-D A-5-D

LOCALIZACIÓN



DESCRIPCIÓN ESTADO ACTUAL.

Los terrenos objeto de la presente actuación se localizan al Este del núcleo urbano de EL PERDIGÓN. En la actualidad son suelos poco aptos para la actividad agrícola que presentan una cierta degradación ambiental debido a la existencia de canchales abandonados dentro del sector.

JUSTIFICACIÓN DE LA CLASIFICACIÓN DEL SUELO

Se clasifica suelo industrial que de respuesta a la demanda existente en el municipio y que el polígono industrial de Montaña Blanca no puede cubrir por su tamaño de las zonas urbanas y elevados precios de suelo. Actualmente existe una importante demanda tanto privada como institucional de suelo industrial en Arucas, vinculada al nuevo posicionamiento del municipio por la mejora de las comunicaciones y el reforzamiento del papel metropolitano y de la actividad de la Costa Norte de Gran Canaria.

Por las propias características del suelo que se clasifica, su localización queda alejada de los suelos urbanos cercanos y sin ser contiguos con ellos.

DIAGNOSTICO AMBIENTAL

Características: Se trata de una nueva clasificación de suelo para localizar un polígono industrial, obteniéndose por medio de la preferencia con esta zona industrial el establecimiento de las pequeñas y medianas empresas del municipio, así como una disponibilidad de abastecimiento y almacenamiento de las que ya están instaladas en el interior. Afecta a las unidades ambientales 36 Desde la Calidad para la Conservación, la actuación presenta una calificación de Bajo riesgo debido a la escasa relevancia de los elementos encontrados actualmente con un considerable grado de degradación ambiental.

Respecto a la Capacidad de Uso Agrario, presenta una calificación de Bajo riesgo debido a que no se localizan elementos de carácter patrimonial relevante.

Adecuación: Respecto de las unidades 36 y 38 se considera Adecuada con pequeñas medianas construcciones.

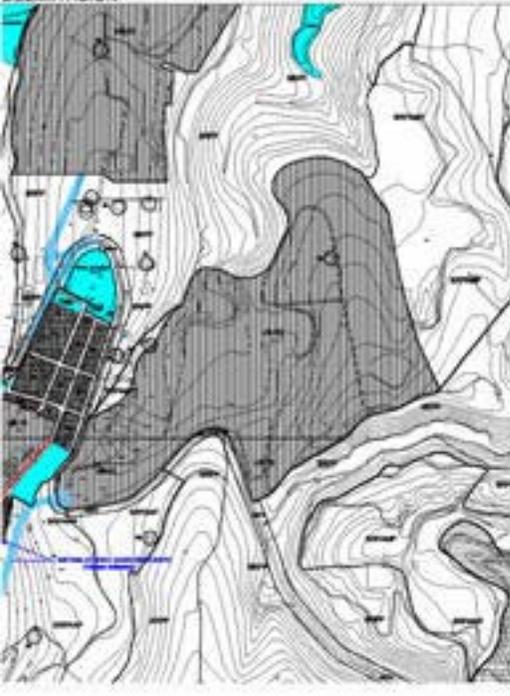
Modificadores del Impacto: Desde el punto de vista de los modificadores físicos, incrementa el impacto en la unidad 38 por su margen del terreno de la Defensa, mientras que en la unidad 36 no afecta ya que es un espacio abarcado con mayor grado ambiental, en cuanto a los modificadores socioeconómicos, atenúa el impacto ya que se consigue suelo público mediante el arrendamiento, a la vez que se resuelve la demanda de un espacio industrial para la localización de la mediana y pequeña empresa localización respecto de los núcleos urbanos del interior del municipio.

Valoración del Impacto por Unidad: Respecto de la unidad 36, se considera Significativo ya que afecta al cauce y cauce margen Defensa no obstante, solo una pequeña parte de este suelo urbanizable afecta a esta unidad. Respecto de la unidad 38 Significativo.

Valoración del Impacto por Actuación: Se considera Poco Significativo.

Conclusiones: Atendiendo al análisis anterior, el ámbito donde se desarrolla la actuación presenta un Nivel Alto de Protección, a saber como el principal factor limitante. Como la mayor parte de la misma se desarrolla en la parte superior del terreno y en el pendiente, en este caso el nivel de protección se reduce y se considera Medio. En todo caso debe tenerse en cuenta una serie de medidas de reducción de impacto, como el tratamiento ornamental y topográfico de las industrias que se establezcan en el sector, concentrándose éstas. Tratamiento de borde respecto a las márgenes bajas de la ladera, manteniendo el margen y cauce del terreno; las urbanización. La instalación de industrias no contaminantes, así como realización de un sistema adecuado para la eliminación de residuos en la legislación vigente.

DELIMITACIÓN



DESCRIPCIÓN DE LA PROPUESTA

1.- Deberá ordenarse una franja libre de edificación destinada a espacios libres o viarios, de 20 mts. de ancho mínimo, como frente y borde del suelo urbanizable con el núcleo urbano de El Perdigón la vegetación a plantar en esta franja, que tendrá que tener un porte medio-alto adecuado, con el fin de minimizar el impacto que se tenga de la actuación desde los núcleos urbanos cercanos.

NORMATIVA

ORDENANZA	SUP. TOTAL (m ²)	EDIFICABILIDAD MÁX. (m ² /m ²)	DENSIDAD MÁX. (n.º/m ²)	EDIFICABILIDAD NETA MÁX. (m ² /m ²)	N.º MÁX. DE VIVIENDAS	USO CARACTERÍSTICO	USO TOLERADO	TIPOLOGÍA	SUPERFICIE MÁX. DE PARCELAS EDIFICABLES	SUR. MÁX. PARCELA (m ²)	OCCUPACIÓN MÁX. EN PARCELA EDIFICABLE	RETENEDOR MÁXIMO A BUNDA EXTERIOR (m)	N.º MÁX. PLANTAS SOBRE PASANTE	N.º MÁX. PLANTAS BAJAS PASANTE	ALTURA MÁXIMA (m)
AMBITO	238.064	0,8	-	-	-	Industrial	Servicios	-	50% 119.000 m ²	500	90%	5	-	libre	12 m.

OBSERVACIONES:

- Incluir el Sistema General Viario que atraviesa el sector y que se convierta dentro del suelo urbanizable en viario estructural.
- Se permitirán por encima de la altura máxima, que se establece en 12 mts, aquellas edificaciones industriales que por sus propias características presenten mayor altura, siempre que deba ser convenientemente documentada. Del total de la edificabilidad bruta del sector, solo podrá destinarse a edificación industrial singular un 11% como máximo, con una limitación en altura de 22 m. Este tipo de edificaciones singulares, superiores a la altura máxima, deberán estudiarlo para que sean alineadas en el eje del sector en el que el impacto visual y paisajístico represente el menor posible. Dentro de este ámbito, el Plan Parcial deberá, con alto grado de detalle, la ubicación y volumen de las edificaciones industriales singulares.
- Se permitirán industrias limpias de gran tamaño que deberán cumplir con la ordenanza que se establece en esta ficha, siendo además necesario, para su ubicación dentro del sector, un grado de definición igual al de las edificaciones singulares.
- Se podrá concentrar toda la edificabilidad de aquellas parcelas con altura máxima de 12 mts, en el frente y edificaciones singulares (hasta 22 mts), en una única parcela y edificación, siendo determinante lo expuesto en los apartados anteriores.
- (*) Cuello de Aprovechamientos del suelo urbanizable.

DETERMINACIONES DE CONTENIDO AMBIENTAL

El Plan Parcial que desarrolle el sector deberá estudiar paisajísticamente la volumetría, tipología y color de las edificaciones que se planteen, de forma que aquellas que tengan mayor altura, y principa edificaciones singulares, se ubiquen y traten de forma que se reduzca el impacto visual de la actuación. Para la ubicación de aquellas edificaciones singulares que superen los doce (12) metros de altura en cuenta la visión que se tenga desde los núcleos urbanos cercanos. Deberá haber un tratamiento de borde respecto a las márgenes bajas de la ladera, manteniendo el margen y cauce del terreno libre de edificación, ubicando preferentemente en ellos los espacios libres y dotacionales de franja arbolada de porte medio-alto, en los bordes de la actuación como transición del suelo urbanizable con el suelo rústico.

SISTEMA DE EJECUCIÓN

privado

CESIONES

Segun Texto Refundido 1/2

PLAZOS DE INICIO DEL EXPEDIENTE

24 meses

**PLAN GENERAL DE ORDENACIÓN.
ADAPTACIÓN BÁSICA AL TR-LOTCENC '00**

EXCMO. AYUNTAMIENTO DE ARUCAS

AMBITO DE
PLANEAMIENTO

ZONA

SECTOR

URBANISTICO

SUELO URBANIZABLE SECTORIZADO

PORTICHUELO

UB-13

CONCEPTO

PLANOS-ESCALA

PROPUESTA INDICATIVA

CARTOGRAFÍA

DETERMINACIONES A LA ORDENACION



DETERMINACIONES A LA ESTRUCTURA

El Plan Parcial que ordene el sector deberá ser el principal estructurante que ordene la actuación del sector.

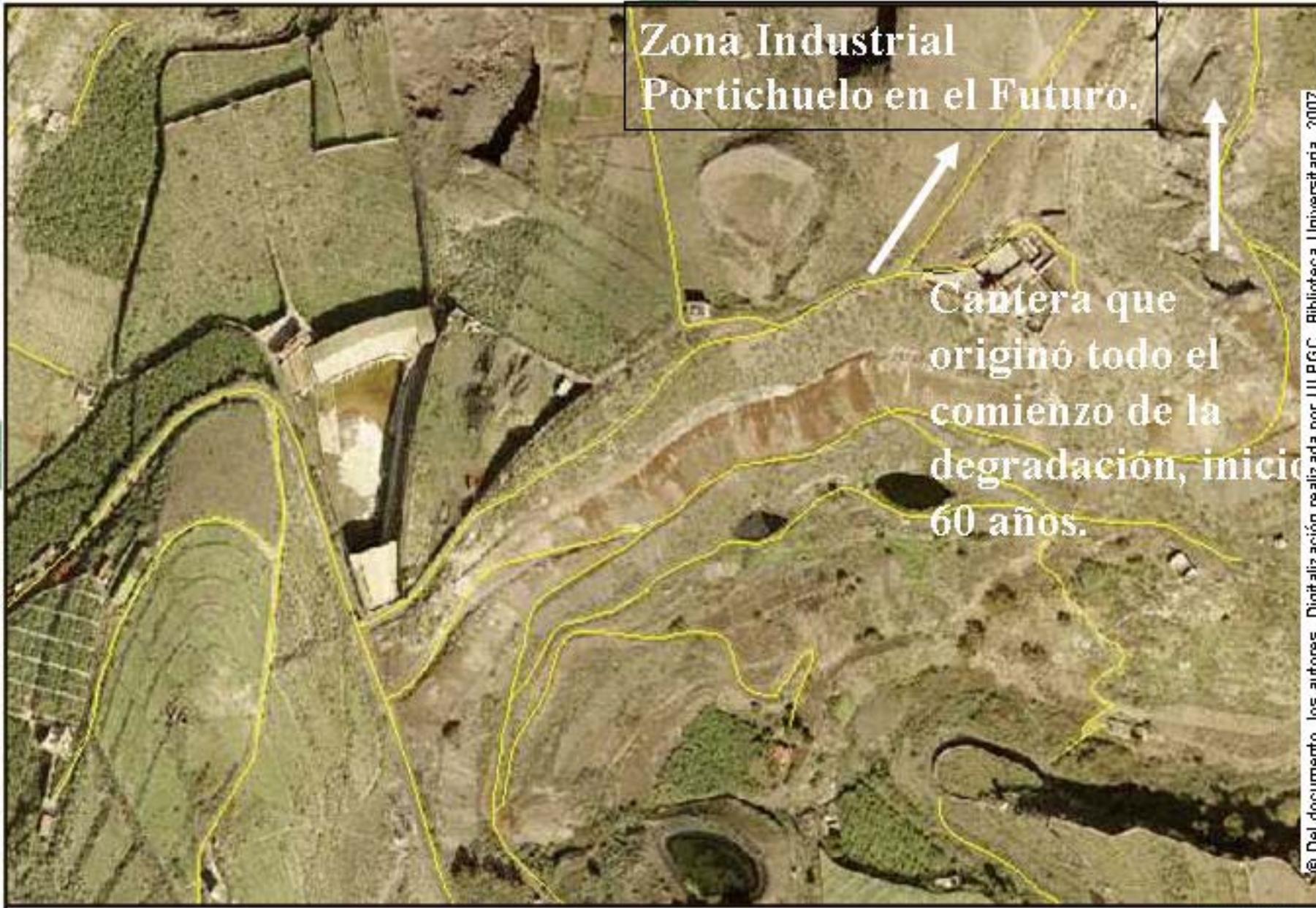
Deberá ordenarse una franja libre de edificación mínima, como frente y borde del sector, estudiándose la vegetación a plantar en esta franja con el fin de minimizar el impacto que se produce.

Las parcelas se ordenarán preferentemente perpendicularmente a la máxima pendiente. En caso contrario, se ordenarán en la dirección de la pendiente, la ordenación de la cubierta se va adaptando a la topografía.

ESQUEMAS VIARIOS INDICATIVOS

Zona Industrial Portichuelo en el Futuro.

Cantera que originó todo el comienzo de la degradación, inicio 60 años.



X: 450.891,72 Y: 3.111.164,75

Escala aprox. 1:5.000

Observaciones sensoriales

- Deben tomarse con cautela. Si bien la percepción olor, color, etc., puede proporcionar una valiosa información acerca de la naturaleza de la contaminación, a la vez que facilita el proceso de demarcación de las subáreas contaminadas reduciendo así el número de etapas, presenta inconvenientes:
 - El observador proporciona una opinión subjetiva.
 - En el caso de percepciones olfativas, el observador está fuertemente influenciado por la exposición, volviéndose cada vez menos sensible.
 - Percepciones olfativas suponen riesgo para el observador.
 - Las visuales están influenciadas por el efecto de la matriz del suelo.

[Volver Principal](#)

TOMA, CONSERVACIÓN Y TRANSPORTE DE MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA.

1. TEMA.

En este apartado se describe la toma de muestras de aguas subterráneas para la posterior determinación de cualquier compuesto o propiedad fisicoquímica, considerando como toma de muestras:

1. Proceso de muestreo.
2. Envasado.
3. Conservación de las muestras.

El objetivo finalista consiste en preservar la integridad química de la muestra de agua subterránea desde el momento de su extracción en su hábitat natural, hasta que es sometida al protocolo de preparación para su análisis en el Laboratorio.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Esta metodología es de aplicación al muestreo de aguas subterráneas para la posterior determinación de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos y propiedades fisicoquímicas 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 bombear 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 todos los aparatos y medios auxiliares empleados en la toma de muestras de agua subterránea será elegido de tal manera que se evite la liberación, adsorción o absorción de compuestos que puedan alterar las características de las muestras.

- a. Instrumental de perforación y de toma de muestras adecuado.
- b. Aparato de filtración con filtros de nitrato de celulosa y tamaño de poro de 0.45 μm .
- c. Material de envasado compatible con el compuesto químico o propiedad fisicoquímica a determinar.
- d. pH-metro, conductímetro y medidor de oxígeno cuando sea necesario.
- e. Equipo para refrigerar a 4°C las muestras tanto en el campo como durante el transporte al laboratorio (caja refrigeradora o nevera).
- f. 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.

Se debe elegir adecuadamente el sistema de perforación y conocer su uso. Realizar las perforaciones de acuerdo a las especificaciones y evitando la contaminación de la pared del pozo. Si se considera necesario instalar un pozo 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, teflón) 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 manejo. 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) lixivian 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. Después 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 aquel que se considere el más adecuado. 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 instrumental y naturalmente, la sensibilidad de las especies químicas de interés al mecanismo del aparato de muestreo.

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 O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4) 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 que puede originar el flujo turbulento del agua en el pozo de perforación. Otro proceso que aumenta la aireación es el vertido de las muestras desde la cuchara a los frascos. Puede minimizarse la aireación de la muestra cuando se usa cuchara,

introduciendo este instrumento suavemente bajo la superficie del agua.

Las bombas de succión y de desplazamiento de gas no son los medios 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 CO_2 , 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 los siguientes puntos:

- El volumen de muestra dependerá de las determinaciones que vayan a llevarse a cabo. Para fijar el tamaño óptimo de muestra consultar con el laboratorio contratado para el análisis. En general deben tomarse de al menos 1 litro.
- Utilizar mangueras limpias de material polimérico, preferentemente polietileno (PE) o politetrafluoroetileno (PTFE, teflón). Debe utilizarse para cada sondeo una manguera nueva a través de la cual debe hacerse fluir un volumen considerable de agua subterránea antes de tomar la muestra.
- 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 lo suficientemente baja como para evitar las turbulencias y la formación de burbujas de gas.
- No preparar muestras-mezcla o compuestas en el campo. Esta labor debe realizarse siempre en el laboratorio.
- 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 las siguientes pautas:

- Usar preferentemente un aparato de filtración colocado en serie entre el tubo de sondeo y el recipiente de la muestra.
- Puede utilizarse material de usar y tirar, siempre y cuando sea inerte.
- 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*.
- Utilizar filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0.45 μm ; 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 influya lo menos posible en 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 las características de la muestra, 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.

<i>Material de envasado</i>	<i>Metales</i>	<i>Compuestos orgánicos</i>	<i>Otros compuestos y características</i>
-----------------------------	----------------	-----------------------------	---

<i>Frasco de plástico</i>	+	-	+
<i>Frasco de vidrio con tapón (lámina de PTFE u otro plástico)</i>	-	+	+
<i>Frasco de vidrio borosilicatado</i>	+	+	+

+ = 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 y después debe cerrarse herméticamente de tal manera que no quede aire sobre la muestra. Esto 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. 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 controlar 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 orgánicos). Existen dos alternativas de refrigeración:

- La conservación simple en hielo o en nevera entre 2°C y 5°C y en la oscuridad, es generalmente una precaución suficiente para el transporte al laboratorio y para un corto período de almacenamiento antes del análisis.
- 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 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% del volumen total de la muestra.

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

- El método de perforación y los instrumentos de toma de muestra utilizado.
- Todos los datos necesarios para la identificación de la muestras.
- Todas las manipulaciones realizadas y que pueden tener influencia en el resultado del muestreo.
- Todas las observaciones realizadas *in situ* como la profundidad del nivel freático, el pH, la conductividad específica, el olor, el color y la turbidez.
- El tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis (llegada al laboratorio)
- Todos los pormenores que hayan tenido lugar durante el muestreo.

TABLA 2.

En la tabla 2 se indica para cada determinación:

- El material del que debe estar fabricado el frasco 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) vidrio enjuagado con disolventes orgánicos.

BG es vidrio borosilicatado enjugado con HNO_3

Las indicaciones para el frasco o vaso 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°C a -22°C .



Tabla 2. Condiciones de conservación del agua subterránea.

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Acidez</i>	PE, G	In situ			
	PE, G	Laboratorio	Llenar 100% refrigerar	24h	Recomendable para muestras con mucho CO ₂
<i>Alcalinidad</i>	PE, G	In situ			
	PE, G	Laboratorio	Llenar 100% refrigerar	24h	Determinar inmediatamente
<i>Aluminio, total</i>	PE, G	Laboratorio	Ac. Con HNO ₃ pH<2	1 mes	
<i>Aluminio, disuelto</i>	PE, G	Laboratorio	Filtrar en el campo, ac. Filtrado HNO ₃	1 mes	
<i>Aromáticos, volátiles</i>	G	Laboratorio	Llenar 100%, refrigerar	48h	Conservar con ácido
<i>Arsénico</i>	PE, G	Laboratorio	Filtrar en el campo, ac. Con HNO ₃ , pH<2		
<i>Bario</i>	PE, G	V. aluminio, disuel.			
<i>Boro y boratos</i>	PE, G	Laboratorio	Ninguno	1 mes	
<i>Bromuro y comp. bromados</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	Inmediatamente	Proteger luz solar
<i>DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno)</i>	G ó PE	Laboratorio	Refrigerar y mantener en oscuridad	Inmediatamente	Para valores bajos de DBO usar envases de cristal

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Calcio</i>	PE, G	Laboratorio	Ác. con HNO ₃ , pH < 2	24 h - algunos meses	
<i>Cloro, libre</i>	PE, G	In situ			Determinar inmediatamente
<i>Cloruro</i>	PE, G	Laboratorio		Algunos meses	
<i>Clorofila</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar-oscuridad.	24h	
		Laboratorio	Filtrar-congelar filtrado		
<i>Cromo (VI)</i>	PE, BG	Laboratorio	Refrigerar	Cuanto antes	
<i>Cromo, total</i>	PE, BG	V. Aluminio			
<i>Cobalto</i>	PE, BG	V. Aluminio			
<i>Cianuro, total</i>	PE, G	Laboratorio	Añadir dis. NaOH, pH<12, refrigerar	24h	
<i>DQO (Demanda Química de Oxígeno)</i>	G ó PE	Laboratorio	Refrigerar-oscuridad.	Cuanto antes.	DQO ↓ usar cristal. Ac. DQO material orgánico.
		Laboratorio	Ác. a pH=2 H ₂ SO ₄	2 días.	
<i>Detergentes, iónicos</i>	G	Laboratorio	Ác. a pH=2 con H ₂ SO ₄ refrigerar	48h	
<i>Detergentes, no iónicos</i>	G	Laboratorio	40% (V/V) HCHO 1% dis; Refrig.. llenar frasco totalmente.	1 mes	
<i>Peso seco</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	24h	Muestra cuanto antes vaso análisis.

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Fenoles</i>	BG	Laboratorio	Ác. H ₃ PO ₄ y 1 g de CuSO ₄ .5H ₂ O/litro	24h	
<i>Fluoruro</i>	PE	Laboratorio		Algunos meses	Siempre que la muestra sea neutra
<i>Fosfato orto, disuelto</i>	G, BG	Laboratorio	Refrigerar	24h	Tras muestreo filtrar cuanto antes
<i>Fosfato, total</i>	G, BG	Laboratorio	Ác. a pH=2 H ₂ SO ₄	24h	
<i>Conductividad específica</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	Algunos meses 24h	
<i>Intensidad del olor</i>	G	Laboratorio		6h	
<i>Dureza Hidracina</i>	G	V. Calcio Laboratorio	Ác. HCl 1M (100ml/l muestra) y oscuridad		
<i>Yoduro</i>	Vidrio sin actínidos	Laboratorio	Refrigerar.	24h	Proteger luz solar.
<i>Sodio</i>	PE	Laboratorio Laboratorio Laboratorio	pH = 8 con NaOH Ác. HNO ₃ pH < 2	1 mes 7 días. Algunos meses.	Acidificar permite determinar Na como otros metales.

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Intensidad de color</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar en oscuridad	24h	
<i>Dióxido de carbono</i>	PE, G	In situ			Determinar inmediatamente
<i>Carbono, orgánico</i>	G	Laboratorio Laboratorio	Refrigerar	24h 1 mes	La conservación depende del método de análisis. Analizar cuanto antes
<i>Hidrocarburos clorados volátiles</i>	G	Laboratorio	Llenar 100% y refrigerar	48h	
<i>Mercurio, total</i>	BG	Laboratorio	Ác. HNO ₃ (15mol/l) pH=1 0.2g K ₂ Cr ₂ O ₇ /l	Algunos meses	Preocupación especial para prevenir contaminación causada por el frasco.
<i>Mercurio, disuelto</i>	BG	Laboratorio	Filtrar tan rápido como sea posible, conservar como Hg total		
<i>Litio</i>	PE, BG	V. Sodio			
<i>Magnesio</i>	PE, BG	V. Calcio			

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Manganeso</i>	PE, BG	V. Aluminio			
<i>Aceite mineral</i>	G	Laboratorio	Llenar 100%, refrigerar		
<i>Potasio</i>	PE, BG	V. Sodio			
<i>Ozono</i>		In situ			Determinar inmediatamente
<i>Pesticidas, organoclorados</i>	G(o)	Laboratorio	Refrigerar	7 días	Extraer o añadir el disolvente inmediatamente después del muestreo.
<i>Pesticidas, organofosforados</i>	G(o)	Laboratorio	Refrigerar	24h	Extraer o añadir el disolvente inmediatamente después del muestreo.
<i>pH</i>	PE, G	In situ			Determinar rápido
		Laboratorio	Transportar con refrigeración	6h	
<i>PAHs</i>	G(topacio)	Laboratorio	Refrigerar oscuridad	24h	Determinar rápido
<i>Selenio</i>	G, BG	Laboratorio	Añadir NaOH pH>11	Algunos meses	
<i>Silicato, disueltos</i>	PE	Laboratorio	Filt., ác. H ₂ SO ₄ pH<2 refrigerar	24h	

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Silicio, total</i>	PE	Laboratorio		Algunos meses	
<i>Nitrógeno, amonio</i>	PE, G	Laboratorio	Ác. H ₂ SO ₄ pH<2 refrigerar	24h	
<i>Nitrógeno, Kjeldahl</i>	PE, G	Laboratorio	Ác. H ₂ SO ₄ pH<2 refrigerar	48h	
<i>Nitrógeno, nitrato</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	24h	
<i>Nitrógeno, nitrito</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	Cuanto antes	
<i>Sulfato</i>	PE, G	Laboratorio	Refrigerar	7 días	En agua residual puede formar S ²⁻ , H ₂ S
<i>Sulfuro, total</i>	PE, G	Laboratorio	2 ml ZnOOCCH ₃ y gotas de dis. Na ₂ CO ₃ (1 M)/litro	48h	
<i>Sulfuro, disuelto</i>	PE, G	Laboratorio	Filtrar in situ, conservar filtrado como Sulfuro, total.	48h	
<i>Sulfito</i>	PE, G	Laboratorio	Añadir in situ 1ml EDTA (2.5% m/m)/100 ml muestra	7días	
<i>Turbidez</i>	PE, G	Laboratorio			Determinar preferentemente in situ

<i>Determinación</i>	<i>Frasco de muestra</i>	<i>Lugar de medida</i>	<i>Método de conservación</i>	<i>Tiempo máximo de conservación</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Grasas, hidrocarburos del aceite</i>	G(o)	Laboratorio	Ác. HCl pH<2 extraer directamente si es posible	24h	Preferible extraer o añadir disolvente inmediatamente.
<i>Metales pesados</i>	PE, BG	V. Aluminio			
<i>Oxígeno, disuelto</i>	PE, G frasco especial (NEN 3235 5.2)	In situ Laboratorio	Enlazar el oxígeno in situ y mantener en oscuridad	4días	



CALIDAD DEL SUELO

ACONDICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO PARA EL ANÁLISIS FISICOQUÍMICO.

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°C¹, o liofilizarse. Las muestras secas se trituran, y a continuación se tamizan.

2. MATERIAL E INSTRUMENTAL.

Es esencial que los aparatos usados no añadan o eliminen 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 de una luz de malla de 2 mm.

2.5. Agitador mecánico de tamices (opcional).

2.6. Tamiz con una malla adecuada (p. ej. 250 µm).

2.7. Balanza analítica capaz de apreciar 0.1g.

3. PROCEDIMIENTO.

¹ 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.

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 aire², 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 24h. Para acelerar el proceso de secado, reducir los agregados de más de 15 mm, desmenuzándolos con la mano, usando martillo de madera o en un mortero. Esto hace más fácil la separación de las partículas mayores de 2 mm.

La liofilización tiene la ventaja de que la muestra a secar raramente forma agregados, 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 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 24h; para suelos arcillosos, mayor de 48h; y para suelos con mucha materia orgánica fresca (p. ej. Raíces de plantas, etc.), pueden requerirse de 72 a 96h.

3.1.2. Liofilizado.

Secar 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 las muestras de suelo se han secado formando agregados, es 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

² Es esencial evitar la luz solar directa.

reducirse al 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.

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.

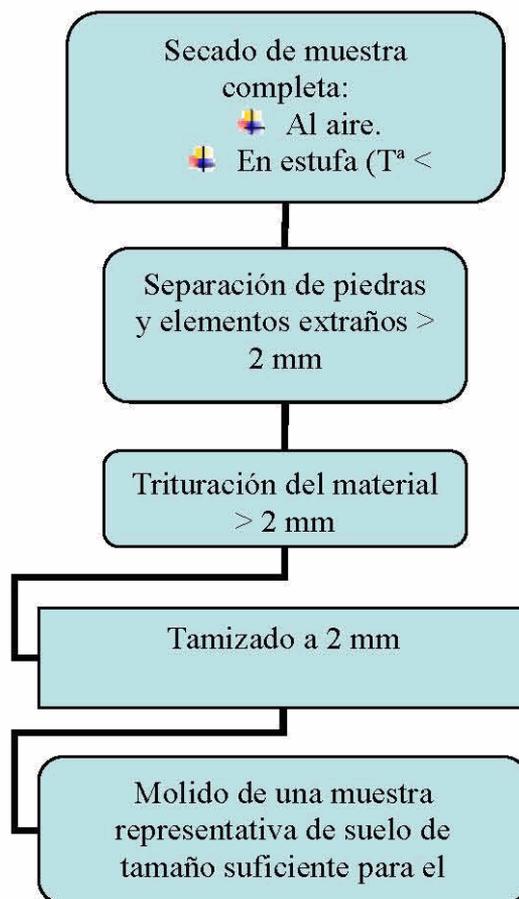
3.3. Tamizado.

Tamizar la muestra seca y triturada con el tamiz de 2 mm, a mano o 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.

SUELO. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO.
ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO DE ACONDICIONAMIENTO DE MUESTRAS DE SUELO PARA EL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO.



CALIDAD DEL SUELO

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARCILLA.

1. PRINCIPIO.

Este procedimiento describe un método para la determinación del contenido de arcilla con 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 disolución 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 (Figura 1).
- 2.3. Conductímetro.
- 2.4. Estufa de secado, termostaticada, 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°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 enrasas a 200 y 800 ml.

3. REACTIVOS.

- 3.1. Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30%.
- 3.2. Disolución 1 M de cloruro cálcico. Disolver 111 g de cloruro de calcio, $CaCl_2$ en agua y enrasar a 1000 ml.
- 3.3. Ácido clorhídrico 1 M. Disolver 83.3 ml de HCl concentrado ($\rho=1.19\text{ g/cm}^3$) en agua, enrasando a 1000 ml.
- 3.4. Disolución de pirofosfato sódico 0.06 M. Disolver 26.77 g de pirofosfato sódico decahidratado, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, en agua enrasando a 1000 ml¹.

4. PROCEDIMIENTO.

Eliminar la materia orgánica y los carbonatos de acuerdo con los procedimientos que se describen en 4.1 y 4.2. Determinar el contenido de arcilla según 5.3.

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 y añadir, a intervalos de 2 h, porciones de 25 ml de peróxido de hidrógeno hasta un volumen 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 150 ml. Eliminar por ebullición el exceso de peróxido de hidrógeno en un baño de agua.

4.2. Eliminación de carbonatos.

¹ Pueden utilizarse otras disoluciones de peptización, como hexametáfosfato sódico, cuando esté probado que se consiguen resultados comparables.

4.2.1. Suelos con contenido de carbonato menor del 2%. Añadir sucesivamente 25 ml de disolución de HCl y 20 ml de disolución de cloruro cálcico como coagulante. Llevar a 400 ml aproximadamente con agua. 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 de 12 h. Sifonar la disolución 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/cm².

4.2.2. Suelos con contenido de carbonato mayor del 2%. Añadir un volumen en ml de disolución de ácido clorhídrico 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 disolución clara tanto como sea posible. Repetir la operación desde la adición de agua a 800 ml, hasta que la conductividad del líquido sobrenadante exhiba un valor de conductividad inferior a 400 mS/cm².

5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN ARCILLA.

Transferir cuantitativamente la suspensión de suelo obtenida a una probeta de 1 l. Añadir 50 ml de disolución de pirofosfato sódico³ y enrasar a 1000 ml con agua. Mezclar la suspensión y dejar la probeta en una mesa exenta de vibraciones⁴, durante al menos 12 h, en una habitación cuya temperatura durante la sedimentación no varíe más de 3°C.

5.1. Pipeteo. Medir la temperatura del blanco y leer de la Tabla 1 la profundidad a la que debe pipetarse 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

² En suelos con alto contenido de sales (incluidos los no carbonatos) pueden precisarse más de dos lavados. La presencia de iones calcio en la disolución produce la coagulación de las partículas de suelo, lo que facilita las posteriores etapas de decantación y lavado.

³ 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.

⁴ No deben observarse ondas en la superficie del líquido.

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). Treinta segundos 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 esta agua de lavado a la cápsula.

Secar la cápsula con la fracción pipeteada en una estufa 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.

5.2. Determinación del blanco. Pipetear cinco veces un blanco en cápsula predeseada 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 (m_{b1} a m_{b5}). Calcular la media de los blancos secos evaporados (m_b).

5.3. Cálculo del contenido en arcilla. Calcular el porcentaje de arcilla de acuerdo:

$$\% \text{Arcilla} = \frac{(m_2 - m_1 - m_b) \cdot V_1}{V_2 \cdot m \cdot d_s} \cdot 100\%$$

% 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 vacía en g.

m_2 es la masa de la cápsula con la fracción seca en g.

m_b es la masa media de los blancos evaporados en g.

V_1 es el volumen de la suspensión en la probeta, en ml (1000).

V_2 es el volumen de la pipeta en ml.

m es la masa del suelo tomado, en g.

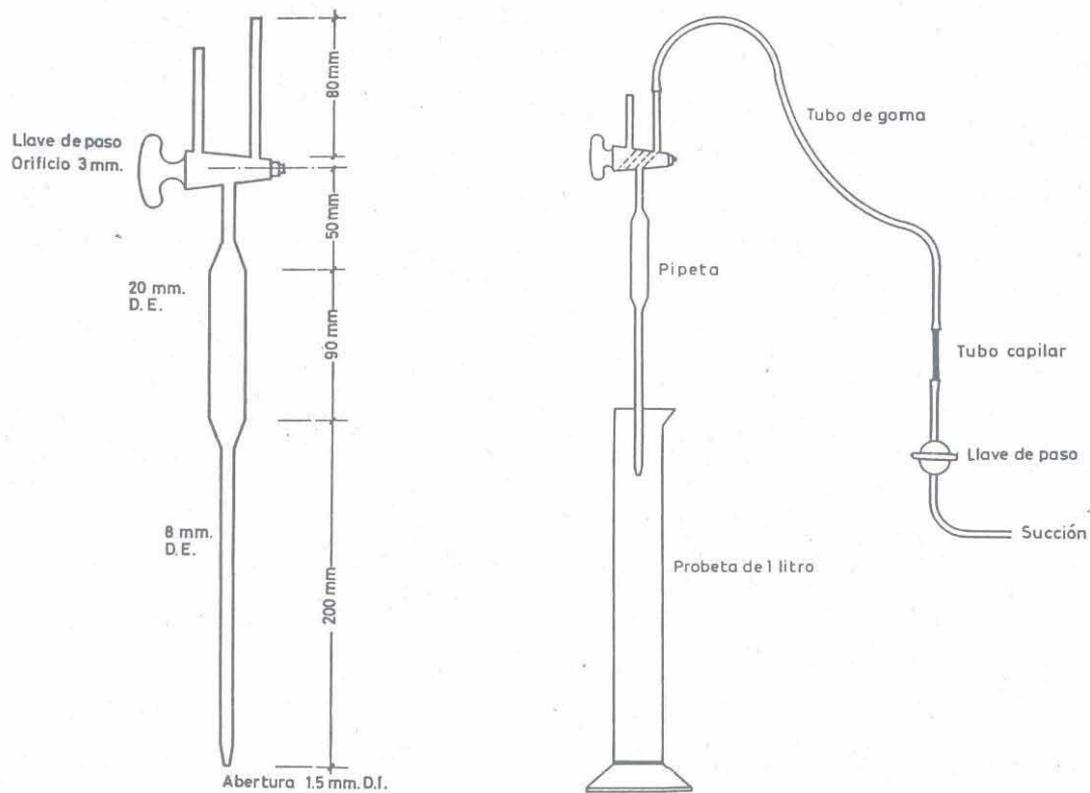
d_s es el contenido en materia seca de la muestra de suelo, en kg/kg.

Tabla 1. Profundidad de pipeteo para la fracción $< 2 \mu\text{m}$.

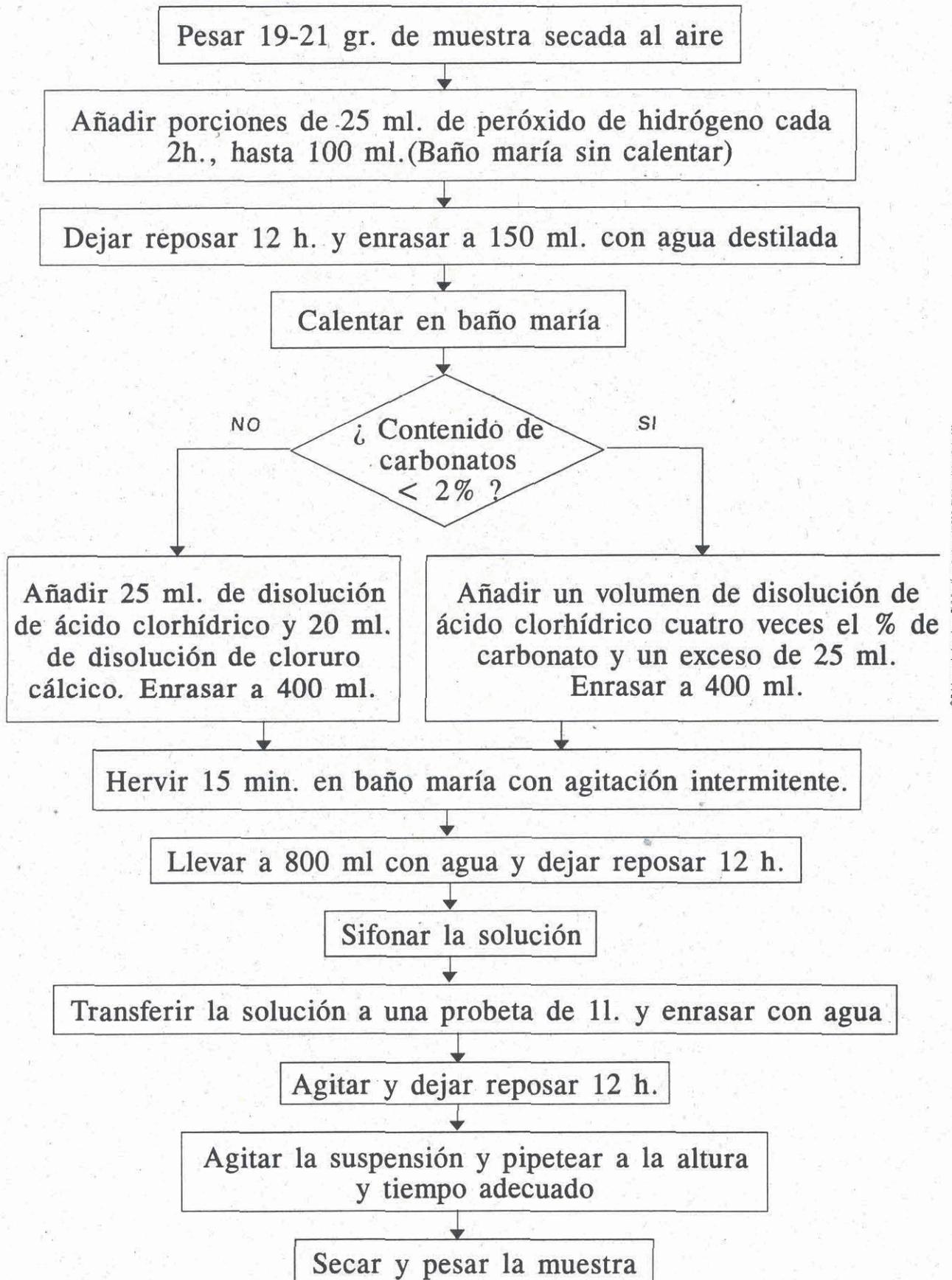
Temperatura de la suspensión, $^{\circ}\text{C}$	Profundidad de pipeteo, cm
15.0	4.4
15.5	4.5
16.0	4.5
16.5	4.6

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

Figura 1. Pipeta.



Esquema del procedimiento de determinación del contenido de arcilla en muestras de suelo



CALIDAD DEL SUELO

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (TÉCNICA DE GENERACIÓN DE HIDRUROS) TRAS DIGESTIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO Y CLORHÍDRICO.

1. TEMA.

Este método describe cómo se puede determinar el contenido de arsénico en muestras de suelo por espectrometría de absorción atómica utilizando la técnica de generador de hidruros tras digestión de la muestra en agua regia.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de suelos. La determinación puede verse interferida cuando estén presentes en la disolución de medida los siguientes elementos por encima de los valores de concentración dados:

- Sb (Antimonio) 20 ppb
- Sn (Estaño) 200 ppb
- Fe (Hierro) 200 ppm

Pueden interferir otros elementos como cobre, cobalto, níquel o paladio. En el Anexo I aparece a título informativo, una tabla en la que se valoran las interferencias causadas por varios elementos en la determinación de As en agua.

3. PRINCIPIO.

El arsénico presente en la muestra de suelo se solubiliza por digestión con agua regia, según el procedimiento descrito para la extracción de metales 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, AsH_3) que se conduce mediante una corriente gaseosa de argón (preferiblemente) o nitrógeno, hacia una cubeta de cuarzo calentada, donde la arsina 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 la 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, 18.5 M, $\rho=1.42$ g/ml.
- 4.2. Ácido clorhídrico, 12.0 M, $\rho=1.19$ g/ml.
- 4.3. Ácido nítrico, 1 M, diluir 63 ml del concentrado (4.1) con agua hasta 1000 ml.
- 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 KI (4.6) en 500 ml de agua y diluir a 1000 ml.
- 4.10. Disolución de cloruro de hidroxilamonio, 100 g/l. Disolver 25 g de cloruro de hidroxilamonio (4.7) 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 primeros 10 ml del filtrado). Esta disolución tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.14. Disolución de hidróxido sódico, 1M, disolver 40 g de hidróxido sódico (4.4) en 1000 ml de agua.

4.15. Disolución de arsénico (III), Concentración 1000 mg/l. Pesar 1.32 g del trióxido de arsénico (4.12) con una precisión de 1 mg y disolverlos en 100 ml de la 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 1 año.

4.16. Disolución de arsénico (III), Concentración 10 mg/l. Pipetear 10 ml de la disolución de As(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 arsénico (III), Concentración 0.1 mg/l. Pipetear 10 ml de la disolución de As(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 disolución de cloruro de hidroxilamonio (4.10), 5 ml de disolución de ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de la disolución de yoduro potásico (4.9). Enrasar con agua hasta 1000 ml. Esta disolución de calibrado blanco tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente.

4.19. Disoluciones de calibrado de As. Preparar, por dilución de As(III) (4.17), con la disolución de dilución (4.18), cinco disoluciones de calibrado de As que cubran el intervalo de medida adecuado 0-5 ppb. 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 ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de yoduro potásico (4.9). Esta disolución de calibrado de arsénico tiene un tiempo de conservación limitado y debe prepararse diariamente. Las disoluciones de calibrado de As comerciales pueden ser utilizadas

siempre que la concentración de ácido clorhídrico en la dilución final ascienda a 2.4 M.

5. INSTRUMENTACIÓN.

5.1. Espectrómetro de absorción atómica, adecuado para medir a 193.7 nm, provisto de una cubeta de cuarzo que pueda ser calentada y con la posibilidad de corregir la medida con la absorción del fondo.

5.2. Instalación de reacción, en la que, por adición del borohidruro sódico, arsénico presente se transforme en arsina gaseosa que seguidamente mediante corriente de gas argón (recomendado) o nitrógeno, se conduzca hacia la cubeta de cuarzo calentada.

5.3 Lámpara de cátodo hueco, o lámpara de descarga sin electrodos para el arsénico.

5.4. Material de vidrio, de laboratorio. El material debe someterse a un estricto proceso de limpieza, primero con ácido nítrico templado (4.3) y seguidamente varias veces con agua. Observar la misma regla si se usa el material alternativo de polietileno. Recordemos que el vidrio adecuado para los metales es el borosilicatado.

6. MUESTRA DE ANÁLISIS.

Partir de una muestra de suelo acondicionada para el análisis fisicoquímico. Determinar en una muestra separada el peso seco según procedimiento descrito para tal fin. 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 procedimiento descrito. 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 HCl (4.2) y 5 ml de cloruro de hidroxilamonio (4.10). Esperar media hora y añadir seguidamente 5 ml de la disolución de ácido ascórbico (4.11) y 5 ml de la disolución de yoduro potásico (4.9), 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 que 5 ppb, diluir esta disolución con la disolución de dilución (4.18), hasta que la concentración de arsénico sea menor que 5 ppb (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 del arsénico, según las indicaciones del fabricante. Regular la instalación de reacción (5.2) según las indicaciones del fabricante.

Hay que tener en cuenta que el volumen de la disolución tomado para la determinación debe ser de 10 a 25 ml, al que se añaden aproximadamente 1 a 3 ml de la disolución de borohidruro sódico. Altas concentraciones salinas en la muestra de análisis pueden conducir a la formación de espumas durante la reacción con borohidruro sódico. Una parte del AsH_3 puede quedar retenido en las espumas, por lo que es preferible diluir la muestra y tratarla de nuevo. En lugar de esto puede aplicarse eventualmente el método de adiciones estándar. Se recomienda también el uso de un 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 As y de la disolución de calibrado de blanco. Deducir la concentración de arsénico en la muestra de análisis y de la muestra de análisis blanco.

Si la muestra es de un tipo desconocido, debe determinarse la concentración de As mediante el procedimiento de adiciones estándar. Si los resultados del análisis según el método de las 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 el antimonio o el estaño, puede producirse el llamado efecto memoria.

8. CÁLCULOS.

Calcular la concentración de As 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 As en la muestra referido al peso seco de suelo, en mg/kg, "a" es la concentración de As de la muestra de análisis (eventualmente diluida) en ppb, "b" es la concentración de arsénico en la

muestra de análisis blanco (eventualmente diluida) en ppb, "f" es el factor de dilución, " V_D " es el volumen total digerido obtenido en ml (100 ml), " V_A " es el volumen digerido tomado para el tratamiento, en ml (este se corresponde con 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 (100 ml). "m" es la cantidad de suelo tomada para la digestión, en mg. " d_S " es el peso seco de la muestra de suelo, determinado por secado 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 utilizado.
- c. La concentración de As en mg/kg en base al peso seco.
- d. Los eventuales pormenores ocurridos durante la determinación.
- e. Todas las manipulaciones no descritas que puedan influir en los resultados.

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
Manganeso (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
Zinc (Zn ²⁺)	Cloruro	10,0	+0,04	+0,01
Nitrato (NO ₃ -)	Acido Nítrico	10,0		-0,04
Nitrato (NO ₃ -)	Acido Nítrico	50,0		0,00
Nitrato (NO ₃ -)	Acido Nítrico	100,0		-0,09
Nitrato (NO ₃ -)	Acido Nítrico	250,0	0,00	-0,21
Perclorato (ClO ₄ -)	Acido Perclórico	10,0	+0,09	-0,07
Fosfato (PO ₄ 3--)	Potasio dehidrogenado	10,0	0,00	+0,02
Sulfato (SO ₄ 2--)	Acido sulfúrico	250,0	+0,04	+0,01

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

1. TEMA.

En este apartado se describe la toma de muestras de suelo para la posterior determinación de las propiedades fisicoquímicas, compuestos inorgánicos, metales y compuestos orgánicos semivolátiles presentes, considerando como toma de muestras:

1. Proceso de muestreo.
2. Envasado.
3. Conservación de las muestras.

El objetivo finalista consiste en preservar la integridad química de la muestra de suelo desde el momento de su extracción en su hábitat natural, hasta que es sometida al protocolo de preparación para su análisis en el Laboratorio.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Esta metodología es aplicable tanto a suelos contaminados como naturales, en las que se vayan a determinar tales parámetros. Consideraremos compuestos orgánicos semivolátiles a todos aquellos que a presión normal (101 kPa) presentan un punto de ebullición superior a 300°C, entre éstos podemos considerar:

- ✚ Aceite mineral.

- ✚ Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH's).
- ✚ Policlorobifenilos (PCB's).
- ✚ Pesticidas organonitrogenados y organofosforados.
- ✚ Compuestos organohalogenados extraíbles (EOX).
- ✚ Fenoles sustituidos (clorofenoles, cresoles).

Cuando se vaya a analizar aceite mineral o compuestos organohalogenados extraíbles es necesario ser especialmente cuidadosos ya que pueden contener una fracción relativamente volátil. Si esto fuera así, se debe consultar el archivo referido a los compuestos volátiles (VOC's.pdf).

3. PRINCIPIO.

Las perforaciones junto con la posterior toma de muestras, el envasado y la eventual conservación de las muestras deben 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 controlar 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.

- a. Instrumental de perforación y de toma de muestras adecuado.
- b. Lámina plástica sobre la que se extienden las muestras después de ser extraídas.
- c. Material de envasado de las muestras.
- d. 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. 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. 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 con las "más sucias" para prevenir contaminaciones cruzadas de las muestras.

En el caso de que el instrumental de muestreo atraviese 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 enérgicos de limpieza (por ejemplo, acetona para algunos compuestos orgánicos). En casos extremos puede ser necesaria la utilización del material una sola vez. Para su reutilización puede ser necesario someter al equipo a un procedimiento de limpieza más concienzudo en las instalaciones de almacenamiento del instrumental.

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

- Los instrumentos que se empleen para la toma de muestras en la que se vayan a determinar metales pesados, no deben tener restos de óxidos y los eventuales recubrimientos plásticos deben ser resistentes a posibles ataques.
- No deben utilizarse materiales galvanizados o tratados con pinturas.
- Si es necesaria la lubricación del aparato de muestreo, debe utilizarse aceite o grasa de silicona. Evitar el engrase en la medida de lo posible, en especial cuando se toman muestras para la determinación de orgánicos.

5.2. Toma de muestras de suelo.

La toma de muestras de suelo determina en parte la fiabilidad con la que los resultados analíticos van a caracterizar un emplazamiento contaminado. Para garantizar la integridad química de las muestras habrá que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Consultar al laboratorio encargado de los análisis acerca del tamaño muestral de suelo. No se recomienda tamaños menores a 200 ml.
- Muestrear aparte los diferentes tipos de suelo (arcillas, limo, turba y arena).
- También es preferible muestrear aparte cada uno de los horizontes.
- Muestrear aparte aquellos estratos en los que existan indicios de contaminación (olor, color sospechoso, zonas removidas, etc.).
- 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.
- Si es necesario extraer la muestra del aparato de muestreo, la superficie sobre la que se extienda la misma ha de estar perfectamente limpia (por ejemplo, usar láminas de plástico).
- No preparar muestras mezcla 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:

- La posibilidad de contaminación de la muestra.
- La pérdida de algunas sustancias por difusión a través del material de envasado.
- 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 la 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.

<i>Grupo de compuestos</i>	<i>Material de envasado</i>	<i>Procedimiento de limpieza</i>
<i>Metales Pesados</i>	Plástico	Enjuagar con HNO ₃ y seguidamente enjuagar con agua desionizada
<i>Compuestos inorgánicos excepto fluoruro</i>	Plástico	Enjuagar con agua desionizada
<i>Fluoruro</i>	Polietileno	Enjuagar con agua desionizada
<i>EOX y fenoles sustituidos</i>	Vidrio	Enjuagar con agua destilada y secar a 120°C
<i>PAHs, PCBs, pesticidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados</i>	Vidrio opaco	Enjuagar con hexano
<i>Aceite mineral</i>	Vidrio	Enjuagar con freón (triclorotrifluoroetano)

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 extracción posterior.

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 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 (acero-inoxidable).

Tabla 2. Materiales de envasado para muestras de suelo.

<i>Material de envasado</i>	<i>Metales</i>	<i>Compuestos orgánicos</i>	<i>Otros compuestos y características</i>
<i>Bolsa de papel¹</i>	+	-	+
<i>Bolsa o frasco de plástico</i>	+	-	+
<i>Frasco de cristal con tapón de PTFE² u otro material polimérico</i>	+	+	+
<i>Camisa metálica con tapa de</i>	-	+	+

¹ Inadecuada para muestras con elevado contenido de humedad.

² PTFE = Politetrafluoroetano = Teflón.

<i>plástico</i>			
<i>Camisa metálica con recubrimiento interior de plástico</i>	+	-	+
<i>Camisa de plástico</i>	+	-	+

+ = adecuado

- = inadecuado

Tanto los frascos como las camisas 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, amonio, etc.).

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 inalterados los valores de las concentraciones de aquellos analitos que posteriormente se vayan a determinar. 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.

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de observación (días).</i>
<i>Aceite mineral</i>	4
<i>PAHs</i>	4
<i>Pesticidas organoclorados</i>	10
<i>PCBs</i>	10
<i>Hidrocarburos organohalogenados extraíbles (EOX)</i>	10

6. INFORME.

Indicar en el informe:

- a. El método de muestreo utilizado. Indicar las razones por las que no se ha 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 muestras.
- d. Todas las manipulaciones realizadas y que pueden tener influencia en el resultado del muestreo.
- e. El tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis (llegada al laboratorio)
- f. Todos los pormenores que hayan tenido lugar durante el muestreo.



CALIDAD DEL SUELO

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y EL PESO SECO EN MUESTRAS DE SUELO.

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 constante¹. 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°C².

2.2. Balanza capaz de apreciar la centésima 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. Para muestra seca al aire.

¹ Se considera pesada constante cuando 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%.

² Deben tomarse medidas especiales con las muestras de suelo contaminado, evitando el contacto directo con la piel y evacuando el aire al efectuar el secado.

Secar un pesasustancias con su tapa a 105°C y dejarlo enfriar tapado en un desecador durante al menos 45 min. Determinar la masa (m_0) del pesasustancias tapado, con una precisión de 1 mg. Transferir 10-15 g de suelo seco al aire al pesasustancias. Determinar la masa del suelo y el pesasustancias tapado, con una precisión de 1 mg(m_1). Secar el suelo en una estufa de secado a 105°C, hasta alcanzar peso constante. Secar la tapa al mismo tiempo.

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

3.2. Para muestras 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.)³ 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 min. Determinar por pesada la masa m_0 del pesasustancias cerrado, con una precisión de centésima de gramo.

Tomar en el pesasustancias una cantidad e 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 min. 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 expresión⁴:

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

³ Cuando han de determinarse microcontaminantes orgánicos en la muestra de suelo, no se deben eliminar las piedras y material vegetal de tamaño superiora 2 mm.

⁴ La 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.

La materia seca (ms) en base al suelo seco sin tratar se calcula a través de la fórmula:

$$ms = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100(\%)$$

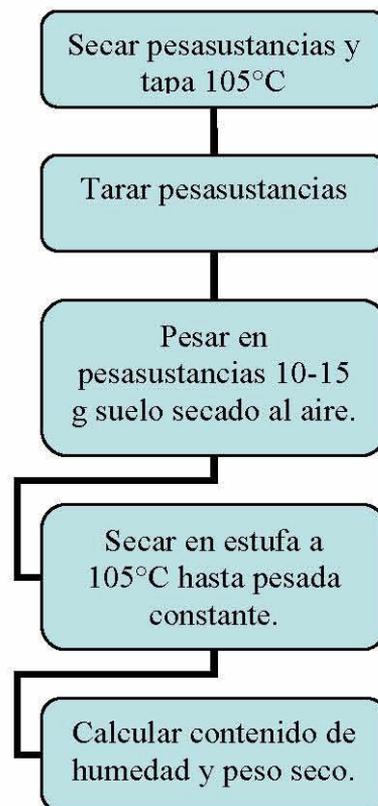
m_0 = masa del pesasustancias con la tapa, en g.

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.

ESQUEMA

A. PROCEDIMIENTO PARA MUESTRA SECA AL AIRE.



B. PROCEDIMIENTO PARA MUESTRA SIN TRATAR.



CALIDAD DEL SUELO

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA.

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 la materia orgánica. Por ejemplo, la presencia de cloruros (más del 1%) hace imprescindible la adición de sulfato de plata al ácido sulfúrico.

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 $K_2Cr_2O_7$ en agua y enrasar a 1000 ml¹.
- 3.2. Ácido sulfúrico concentrado al 96%².
- 3.3. Ácido fosfórico concentrado al 85%.
- 3.4. Difetilamina en disolución sulfúrica. Disolver 0.5g de difetilamina en 20 ml de agua, y añadir 100 ml de ácido sulfúrico

¹ Pueden utilizarse las disoluciones disponibles comercialmente.

² En caso de que los suelos contengan > 1% de cloruros, habrá que añadir 25 g de Ag_2SO_4 por litro.

concentrado. Si se dispone de valorador automático no se precisa este indicador.

3.5. Sulfato ferroso amónico. Sal de Möhr 0.5 N. Disolver 196.1 g de $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 800 ml de agua destilada que contenga 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, diluyendo con agua hasta 1000 ml. Normalizar esta disolución cada vez que se emplee, valorándola con 10 ml de disolución de dicromato potásico 1 N, siguiendo el mismo procedimiento que se describe para las muestras.

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 se tiene mucha materia orgánica, se ha de pesar una cantidad pequeña de suelo, y viceversa). Se añaden 10 ml de disolución 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'. 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 azules violáceos³.

5. CÁLCULOS.

El contenido en materia orgánica, expresado en porcentaje sobre muestra seca, se calcula mediante la fórmula:

³ Cuando se reduce más del 80% del dicromato potásico, la determinación debe repetirse con muestra de suelo más pequeña.

⁴El 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.

$$M.O. = \frac{0.003 \cdot 100 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot (m - m')}{P} (\%)$$

m = miliequivalentes de dicromato potásico añadidos (10ml·1N)

m' = miliequivalentes de sal de Möhr consumidos.

P = Peso de la muestra seca, g.

$k_1 = 1.72$ (constante correspondiente al contenido medio de carbono en la materia orgánica)

$k_2 = 1.29^4$ (constante correspondiente a la recuperación asignada al método de oxidación utilizado para la oxidación en frío con dicromato potásico).

ESQUEMA



DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MERCURIO EN MUESTRAS DE SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (VAPOR FRÍO).

1. TEMA.

Este método describe cómo se puede determinar el contenido total de mercurio en muestras de suelo por espectrometría de absorción atómica utilizando la técnica del vapor frío tras digestión de la muestra en agua regia.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de suelos con un contenido de Hg superior a 0.2 mg/kg en peso seco.

3. PRINCIPIO.

La muestra de suelo se digiere por medio del procedimiento de extracción de metales solubles en agua regia. Seguidamente el mercurio (II) se reduce a mercurio metálico con cloruro 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 únicamente reactivos y agua de calidad analítica y que no contengan cantidades detectables de arsénico.

- 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. Ó b. Disolución de ácido ascórbico, 10 g/l.

Disolver 1 g de ácido ascórbico $C_6H_8O_6$, en agua y 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) dihidrato, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, en 50 ml de ácido clorhídrico templado, $c(HCl) = 12 M$ ($\rho = 1.19 \text{ g/ml}$), dejar enfriar, enrasar a 250 ml y homogeneizar. Hacer pasar nitrógeno lentamente a través de la disolución durante 30 minutos para eliminar el mercurio eventualmente presente. Preparar siempre una disolución nueva poco antes de ser usada.

4.3. Disolución stock de mercurio, Concentración de Hg 1000 mg/l. Secar aproximadamente 0.5 g de cloruro de mercurio (II), $HgCl_2$, sobre pentóxido de fósforo, P_2O_5 . Pesar este cloruro de mercurio (II), secado, sobre los 135 mg con una precisión de 0.1 mg, disolver la cantidad pesada en 10 ml de ácido nítrico concentrado 65% ($\rho = 1.42 \text{ g/ml}$) en un matraz aforado de 100 ml. Enrasar con agua y homogeneizar. Calcular la concentración de mercurio en esta disolución.

4.4. Disolución stock de mercurio, Concentración de Hg 10 mg/l. Pipetear 10.00 ml de la disolución estándar de mercurio (II) (4.3) y 10 ml de HNO_3 concentrado (65%) en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.

4.5. Disolución stock de mercurio, Concentración de Hg 0.1 mg/l. Pipetear 10.00 ml de la disolución estándar de mercurio (II) (4.4) y 10 ml de HNO_3 concentrado (65%) en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.

4.6. Disoluciones de calibración de mercurio, A partir de la (4.5) y poco antes de su uso preparar cinco disoluciones estándar con concentraciones comprendidas entre 0 y 5 ppb. Estas disoluciones deben contener la misma cantidad de ácidos que la disolución muestra. Pueden utilizarse disoluciones estándar comerciales siempre que la concentración de ácido nítrico en la dilución final sea de 0.75 mol/l.

4.7. Carbón activo. Tamaño de partícula 0.5-1.5 mm.

4.8. Argón o nitrógeno. Utilizar argón o nitrógeno que no contenga mercurio u otros compuestos que absorban radiación a 253.7 nm, Puede eliminarse el mercurio eventualmente presente haciendo pasar el argón o nitrógeno a través de un tubo de absorción relleno con carbón activo (4.7).

5. INSTRUMENTACIÓN.

5.1. **Espectrómetro de absorción atómica**, adecuado para medir a 253.7 nm. **Medidor de vapor de mercurio**.

5.2. **Lámpara de cátodo hueco** o lámpara de descarga sin electrodos para mercurio.

5.3 **Cubeta de paso óptico** de al menos 100 mm con ventanas transparentes para la longitud de onda de 253.7 nm.

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**, relleno con carbón activo (4.7).

5.6. **Medidas para evitar la condensación del vapor:**

1. Divisores de la corriente de argón o nitrógeno.
2. Calentamiento de la cubeta (eléctrico o mediante lámpara de infrarrojo).
3. Agentes desecantes, p. ej., asbestos impregnados con NaOH (nombre comercial ascarite), tamaño de partícula de 0.8-2.4 mm.

5.7. **Agitador magnético**.

5.8. **Material de vidrio de laboratorio**. Antes de ser utilizado, el material de vidrio debe ser enjuagado, primero con agua regia ó ácido nítrico y seguidamente varias veces con agua destilada. Este material sólo debe ser utilizado para la determinación del mercurio. Todas las piezas de unión deben ser lo más cortas posibles para reducir la absorción del mercurio a la pared. Rellenar el recipiente de descarga, cuando no esté siendo usado, con disolución de NaOH 0.5 M.

6. MUESTRA DE ANÁLISIS.

Partir de una muestra de suelo acondicionada para el análisis fisicoquímico. Determinar en una muestra separada el peso seco según procedimiento descrito para tal fin. 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 procedimiento de 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 con 50 ml de 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 éste 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 o 1 ml de ácido ascórbico. Añadir la muestra de análisis. Añadir seguidamente 1 ml de la disolución de cloruro de estaño (II) y cerrar el frasco lavador inmediatamente. Agitar durante 3 min, y dirigir el vapor de mercurio a través de la cubeta mediante argón (recomendado) ó nitrógeno. Determinar la absorción atómica a 253.7 nm. Realizar todas las determinaciones por duplicado mínimo.

Elaborar una gráfica de calibración utilizando las disoluciones estándar de mercurio (4.6) y la digestión blanco, partiendo de 50 ml.

8. CÁLCULOS.

Calcular la concentración de Hg mediante la siguiente fórmula:

$$W_{\text{Hg}} = \frac{(a \cdot \frac{V_2}{V_1} - b) \cdot V_0}{m \cdot I}$$

Donde " W_{Hg} " es la concentración de Hg en la muestra referido al peso seco de suelo, en mg/kg, "a" es la concentración de Hg de la disolución digerida diluida (preparada en 7), que se deduce de la gráfica de calibración en ppb, "b" es la concentración de mercurio en la muestra de análisis blanco en ppb, " V_0 " es el volumen de la disolución de digestión en l, " V_1 " es el volumen de la disolución de digestión tomada para la determinación en ml (este se corresponde con la cantidad pipeteada de digerido que se diluye a 100 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 para la digestión, en mg. "I" es el peso seco de la muestra de suelo, determinado por secado 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 utilizado.
- c. La concentración de Hg en mg/kg en base al peso seco.
- d. Los eventuales pormenores ocurridos durante la determinación.
- e. Todas las manipulaciones no descritas que puedan influir en los resultados.

DETERMINACIÓN DE METALES PESADO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

1. GENERALIDADES.

1.1. Ámbito de aplicación.

Este método desarrolla dos procedimientos 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 al cadmio, cobalto, cobre, cromo, manganeso, níquel, plomo y zinc. Los dos procedimientos se describen 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 del 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:

- 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 fisicoquímicas.
- Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis fisicoquímico.
- Calidad del suelo. Extracción de metales de 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 onda (nm)	Llama	Corrección de fondo
Cadmio	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	228.8	Oxidante aire-acetileno	Deuterio
Cobalto	Cátodo hueco	240.7	Aire-acetileno	Deuterio
Cobre	Cátodo hueco	324.8	Aire-acetileno	
Cromo	Cátodo hueco	357.9	Aire-acetileno Óxido nitroso-acetileno	
Manganeso	Cátodo hueco	279.5	Aire-acetileno Óxido nitroso-acetileno	Deuterio
Níquel	Cátodo hueco	232.0 352.2	Aire-acetileno	Deuterio
Plomo	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	217.0	Aire-acetileno	Deuterio
Zinc	Cátodo hueco Descarga sin electrodos	213.9	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 los 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%, $\rho=1.19 \text{ g/cm}^3$. Debe utilizarse, durante todo el proceso, el mismo lote de ácido.

2.2.2. Ácido nítrico, 65%, $\rho=1.42 \text{ g/cm}^3$. Debe utilizarse durante todo el proceso, el mismo lote de ácido nítrico.

2.2.3. Ácido Nítrico diluido 1+1 (exclusivamente para la determinación del cobalto). Adicionar 250 ml de ácido nítrico concentrado a 200 ml de agua y enrasar a 500 ml.

2.2.4. Ácido nítrico, diluido 1+3. Adicionar 250 ml de ácido nítrico concentrado a 500 ml de agua y enrasar a 1000 ml.

2.2.5. Ácido sulfúrico, 98%.

2.2.6. Disolución de cloruro de lantano, 100 g/l. Disolver 100 g de cloruro de lantano (III), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua y enrasar a 1000 ml.

2.2.7. Disolución blanco, calibración. Diluir 21 ml de ácido clorhídrico concentrado y 7 ml de ácido nítrico concentrado hasta 100 ml en agua.

2.2.8. Disoluciones de metales pesados.

2.2.8.1. Disoluciones 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. 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 Co metálico en un vaso de precipitados de vidrio cubierto de 250 ml, con 10 ml de ácido nítrico diluido 1+1 y 10 ml de HCl del 37%. 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 $2.8290 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$ 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 ácido sulfúrico concentrado densidad 1.84 g/ml, enfriar, transferir el líquido a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua. Esta disolución puede utilizarse durante 1 año.

Para la preparación de la disolución stock de manganeso debe purificarse en primer lugar el manganeso metálico para lo que hay que transferir varios gramos de manganeso electrolítico (pureza mínima de 99.9%) a un vaso de precipitados de 250 ml que contenga alrededor de 150 ml de sulfúrico diluido 1+9. Agitar y dejar decantar el manganeso durante varios minutos. Decantar, lavar varias veces con agua y finalmente con acetona. Secar el metal a 105°C durante 2' y enfriar en el desecador. Disolver $1.0000 \text{ g} \pm 0.0002$

g de manganeso metálico purificado (pureza mínima 99.9%) en un vaso de precipitados cubierto de 250 ml con 20 ml de HCl 37% y 20 ml de nítrico 1+1. 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.

Algunos metales, como el Cd, son altamente tóxicos. Se recomienda por ello, disponer de la información necesaria sobre su toxicidad y tomar aquellas medidas que minimicen el contacto.

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 a un matraz aforado de 1000 ml, añadir 20 ml de ácido nítrico diluido 1+3 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.

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.

Todo el material de vidrio se debe limpiar con ácido nítrico diluido templado y enjuagar con agua antes de su uso.

2.4.5. Representación 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 abscisas 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 de suelo. Extracción de metales traza solubles en agua regia" y la muestra de ensayo blanco 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 debe ser diluida.

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 y la disolución del ensayo blanco a través de la gráfica de calibración. Calcular la concentración del metal correspondiente (w), expresado en mg/kg de suelo en peso seco, en la muestra usando la siguiente fórmula:

$$w = \frac{(C_1(A_1) - C_0(A_2))}{W} V$$

Donde " $C_1(A_1)$ " es la concentración del metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia de la muestra en el análisis. En otras palabras, es el valor de la concentración obtenido tras sustituir el valor experimental de la absorbancia de la muestra en la curva de calibración, y despejar el correspondiente valor de concentración. " $C_0(A_0)$ " es similar a lo dicho anteriormente pero para el caso de los ensayos blanco. " V " es el volumen, en litros, de la muestra de análisis tomado para la determinación. " W " es el peso de la muestra en kilogramos.

2.6. Interferencias.

En la Tabla 3 aparecen los resultados de los estudios de interferencias llevados a cabo por ISO y EPA.

Metal	Interferencias
Cadmio	Se observan interferencias cuando hay valores elevados de concentración de hierro. Puede producirse un efecto de sobrecompensación cuando se usa un sistema de corrección de fondo de deuterio.
Cobalto	No se han observado.
Cromo	Se observa depresión de la señal cuando se usa una llama aire-acetileno si la muestra contiene elevados valores de concentración de Fe, Al, Ca y Mg. Estas interferencias se reducen mediante la acción del Lantano o utilizando una llama óxido nitroso-acetileno.
Cobre	No se han observado.
Manganeso	Se observan interferencias cuando la muestra contiene elevados valores de concentración de Fe y Si. Se reducen por la acción del Lantano o por la utilización de la llama óxido nitroso-acetileno.
Níquel	Se observan interferencias con valores altos de concentración de Fe.
Plomo	No se observan interferencias para muestras con valores altos de concentración de Fe, Al, Ca y Mg si se emplea la corrección de fondo de deuterio.
Zinc	No se observan interferencias para muestras con valores altos de concentración de Fe, Al, Ca y Mg si se emplea la corrección de fondo de deuterio.

2.7. Informe.

El informe debe contener la siguiente información:

- i. Una referencia a este procedimiento.
- ii. Una referencia al método utilizado.
- iii. Identificación completa de la muestra.
- iv. Los resultados de la determinación.
- v. Cualquier detalle no especificado en este procedimiento o cualquier factor que pueda 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 electrotrémica se dispersan alícuotas discretas en un tubo de grafito. Por medio de un incremento paulatino de la temperatura (programa de temperaturas aplicado a la cámara de grafito, horno donde se sitúa el tubo). Gracias a este programa la muestra pasa dentro del tubo por los procesos de secado, pirólisis (descomposición térmica de la matriz) y disociación térmica en átomos libres. La señal así producida debería tener, bajo determinadas condiciones, forma de pico agudo y altura proporcional al valor de la concentración del metal de interés en disolución. Las medidas se realizan a las longitudes de onda que figuran 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 concentrado y 7 ml de ácido nítrico concentrado hasta 100 ml en agua.

3.2.3. Disoluciones de metales pesados.

3.2.3.1. Disoluciones stock correspondiente a 1000 mg de metal por litro. Ver 2.2.8.1.

3.2.3.2. Disolución estándar correspondiente a 10 mg de metal pesado por litro. Pipetear 10.00 ml de la disolución stock de 1000 ppm a un matraz aforado de 1000 ml, añadir 20 ml de ácido nítrico diluido 1+3 y enrasar con agua y mezclar bien.

3.2.3.3. Disolución estándar correspondiente a 0.4 mg de metal por litro. Pipetear 20.00 ml de la disolución estándar de metal de 10 mg/l en un matraz aforado de 500 ml, añadir 10 ml de ácido HNO₃ diluido 1+3, enrasar con agua y mezclar bien. Preparar esta disolución el día de su utilización.

3.2.3.4. Disolución estándar correspondiente a 0.02 mg de metal por litro, exclusivamente para Cd y Zn. Pipetear 5.00 ml de la disolución estándar de metal de 0.4 mg/l en un matraz aforado de 100 ml, añadir 2 ml de ácido HNO₃ diluido 1+3, enrasar con agua y mezclar bien. Preparar esta disolución el día de su utilización. Todo el material de vidrio debe limpiarse con ácido nítrico

diluido templado y enjuagarse con agua antes de ser utilizado. O bien emplear material de plástico tipo Polietileno.

3.3. Instrumental.

Instrumental habitual de laboratorio y además,

3.3.1. Espectrómetro de absorción atómica. Equipado con un atomizador electrotérmico, lámpara de cátodo hueco adecuada y operado según las instrucciones del fabricante. Un dispositivo de corrección de fondo automático y un lector computerizado o registrador de alta velocidad.

3.3.2. Sistema automático de introducción de muestra o micropipetas de volúmenes fijos de 5 a 20 μ l.

3.4. Procedimiento.

3.4.1. Muestra de análisis. Las muestras de suelo o materiales relacionados han de extraerse con agua regia de acuerdo al procedimiento de "Calidad del suelo. Extracción de metales 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.

3.4.3. Preparación de las disoluciones de calibración. Antes de cada lote de determinaciones de Cd y Zn preparar, partiendo de la disolución estándar de 0.02 mg/l, 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 en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de ácido clorhídrico 37% y 7 ml de HNO₃ al 65%, enrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden con valores de concentración del metal que están en el intervalo 0.001 - 0.006 mg/l, respectivamente.

Antes de cada lote de determinaciones de Co, Cr, Cu, Ni y Pb preparar partiendo de la disolución estándar de 0.4 mg/l

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 0.4 mg/l en una serie de matraces aforados de 100 ml, añadir a cada matraz 21 ml de HCl concentrado y 7 ml de HNO₃ diluido enrasar con agua y mezclar bien. Estas disoluciones corresponden con valores de concentración comprendidos en el intervalo 0.02-0.12 mg/l, respectivamente.

Para la preparación de las disoluciones de Mn, pipetear 1.00 ml, 2.00 ml, 5.00 ml, y 7.50 ml de la disolución estándar de Mn de 0.4 mg/l en una serie de matraces aforados de 100 ml. Añadir a cada matraz 21 ml de HCl concentrado y 7 ml de HNO₃ concentrado, enrasar con agua y agitar bien. Estas disoluciones corresponden a valores de concentración de Mn comprendidos entre el intervalo de 0.004-0.03 mg/l, respectivamente.

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 automática del ruido de fondo. Seleccionar los parámetros óptimos del atomizador electrotérmico según el tipo de elemento que se va a investigar. En algunos equipos esta selección de temperaturas está automatizada y se ajusta al programa por defecto en cuanto el instrumento detecta de qué lámpara de cátodo hueco se trata.

El dispensador automático de muestra (recomendado) consta de un carrusel donde pueden procesarse simultáneamente del orden de 50 viales porta-muestras. Y el elemento que deposita la muestra en el tubo de grafito es una manguera de teflón que debe ser lavada varias veces de forma automática antes de ser usada con una disolución diluida de nítrico al 0.01%. Esta disolución es suministrada mediante bomba peristáltica a todo el sistema del dispensador cada vez que ordenamos su limpieza. El dispensador de teflón actúa a su vez como mezclador y preparador de muestra lo que lo hace ideal para utilizar la técnica de adiciones estándar cuando la matriz así lo exija. La manguera de teflón debe ser alineada de forma que deposite la muestra en el interior del tubo de grafito (5-20 µl).

Es importante asegurarse que las temperaturas de las disoluciones muestra y las disoluciones de calibración no difieren en más 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 (5 a 20 µl) de cada una de las disoluciones de análisis. Atomizar y anotar los resultados de las señales. Dividir las disoluciones de análisis en 3 ó 4 grupos con niveles de concentración de analito similares, comenzando con el nivel más bajo.

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 químicos de la matriz y lectura de integración de picos.

3.4.4.1. Medida directa de las disoluciones de calibración y análisis. Inyectar utilizando un automuestreador, un volumen fijo y atomizar la disolución blanco, las disoluciones de calibración, el ensayo blanco y las disoluciones de análisis 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 o practicar una dilución adecuada.

Hacer 3 replicados por 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 la línea base a cero si es necesario.

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 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.

3.5.1. Determinar la concentración de metal, mediante disoluciones de estándar externo (curva de calibrado). Correspondiente a las absorbancias de la muestra de análisis y la disolución del ensayo blanco a través de la gráfica de calibración. Calcular la concentración del metal correspondiente (w), expresado en mg/kg de suelo en peso seco, en la muestra usando la siguiente fórmula:

$$w = \frac{(C_1(A_1) - C_0(A_2))}{W} V$$

Donde " $C_1(A_1)$ " es la concentración del metal, en miligramos por litro, correspondiente a la absorbancia de la muestra en el análisis. En otras palabras, es el valor de la concentración obtenido tras sustituir el valor experimental de la absorbancia de la muestra en la curva de calibración, y despejar el correspondiente valor de concentración. " $C_0(A_0)$ " es similar a lo dicho anteriormente pero para el caso de los ensayos blanco. " V " es el volumen, en litros, de la muestra de análisis tomado para la determinación. " W " es el peso de la muestra en kilogramos.

3.5.2. Determinar la concentración de metal, mediante el procedimiento 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 abscisas, teniendo en cuenta el valor del blanco y todas las diluciones de la muestra. Asegurarse que la cantidad de analito añadida no exceda la zona recta de la curva de calibración, máxima señal de la lámpara de cátodo hueco.

3.5.3. Expresión de los resultados. Los valores deben redondearse a 0.1 mg/kg, sin utilizar más de 2 cifras significativas.

3.6. Interferencias.

La potencial interferencia de absorción de fondo debida a valores elevados en la concentración de cloruro y sales se eliminan utilizando sistemas de corrección instrumentales. La señal de fondo se puede reducir con los modificadores químicos adecuados y aplicando la técnica de la plataforma pirolítica junto con un programa de temperatura cuidadosamente diseñado.

Debido a la alta sensibilidad de la absorción atómica electrotrémica 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 de calibración, por materiales extraños y polvo de la atmósfera de laboratorio.

3.7. Informe.

El informe debe contener la siguiente información:

- vi. Una referencia a este procedimiento.
- vii. Una referencia al método utilizado.
- viii. Identificación completa de la muestra.
- ix. Los resultados de la determinación.
- x. Cualquier detalle no especificado en este procedimiento o cualquier factor que pueda haber afectado a los resultados.

Metodología comparada para la determinación de metales:

Extracción de metales:

- ISO/DIS 11466** Calidad del suelo. Extracción de elementos de trazas solubles en agua regia
- NEN 6465** 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** Digestión ácida de sedimentos, fangos y suelos

Determinación de metales:

Arsénico

- NEN 5760** 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 de horno)
- EPA 7061** Arsénico (AA, generador de hidruros)

Cadmio

- 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
- NEN 5762** 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)

Cobalto

- 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 cobalto

EPA 7200 Cobalto (AA, aspiración directa)

EPA 7201 Cobalto (AA, técnica de horno)

Cobre

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

NEN 5758 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)

Cromo

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

NEN 5763 Suelo. Determinación del contenido de cromo en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico

EPA 7190 Cromo (AA, aspiración directa)

EPA 7191 Cromo (AA, técnica de horno)

Mercurio

NEN 5764 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 Mercurio en residuos sólidos o semisólidos – Técnica de vapor frío manual

Níquel

- ISO/CD 11407-6** Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 6: Determinación de níquel
- NEN 5761** 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 5720** Níquel (AA, aspiración directa)

Plomo

- ISO/CD 11407-7** Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 7: Determinación de plomo
- NEN 5761** Suelo. Determinación del contenido de plomo en suelo por espectrometría de absorción atómica (técnica de llama) tras digestión con ácido nítrico y ácido clorhídrico

Zinc

- ISO/CD 11407-8** Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 8: Determinación de zinc
- NEN 5761** 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** Espectrometría de emisión atómica. Plasma acoplado inductivamente
- EPA 7000** Métodos de absorción atómica

EXTRACCIÓN DE METALES TRAZA SOLUBLES EN AGUA REGIA.

1. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Este método describe la extracción con agua regia de metales traza en muestras de suelo preparadas de acuerdo al mismo procedimiento de "Acondicionamiento del suelo para el análisis fisicoquímico" y con un contenido de materia orgánica inferior al 20%, determinada de acuerdo con el procedimiento de "Determinación del contenido en materia orgánica en muestras de suelo". Los suelos con 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 los valores de las concentraciones en el extracto sean elevados 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 ebuliendo a reflujo. El extracto así obtenido puede ser analizado de acuerdo al procedimiento recogido en el archivo "Determinación del contenido de metales por espectrometría de absorción atómica con llama o 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 12 M. $\rho=1.19 \text{ g/cm}^3$.

3.4. Ácido nítrico 15.8 M. $\rho=1.42 \text{ g/cm}^3$.

3.5. Ácido nítrico 0.5 M. Diluir 32 ml del nítrico anterior con agua enrasando a 1000 ml.

4. INSTRUMENTAL.

Todo el material de vidrio debe sumergirse en ácido nítrico templado 0.5 M durante al menos de 6 h, tras lo cual será enjuagado con agua.

4.1. Molino.

Un molino capaz de moler suelos, fangos y sedimentos secos hasta un tamaño de partícula inferior a $150 \mu\text{m}$ sin contaminar la muestra con ninguno de los elementos a determinar. Es muy importante que el molino no produzca ninguna 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. 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 o 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 Schleider & Schüll.

5. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE ANÁLISIS.

Preparar una muestra representativa de aproximadamente 20 g del suelo seco al aire, "Acondicionamiento para el análisis fisicoquímico", y molido y tamizado a 150 μm . Utilizar una porción de esta submuestra para determinar el contenido de humedad según el procedimiento de determinación del contenido de humedad y peso seco de muestras de suelo.

6. PROCEDIMIENTO.

Pesar aproximadamente 3 g de submuestra de suelo con una precisión de 0.001 g, en el balón de reacción de 250 ml. Humedecer el suelo con 0.5-1 ml de agua y añadir agitando, 21 ml de HCl concentrado, seguido de 7 ml de HNO₃ concentrado, gota a gota si es necesario para evitar la producción de espuma. Añadir 15 ml de ácido nítrico diluido al balón de reacción, conectar el accesorio de absorción y el condensador con el balón de reacción, y dejar en reposo durante 16 h.

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 concentrado 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 $\frac{1}{3}$ 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 diluido.

Dejar reposar el contenido del balón de reacción. Decantar el extracto sobrenadante sobre papel de filtro, 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.

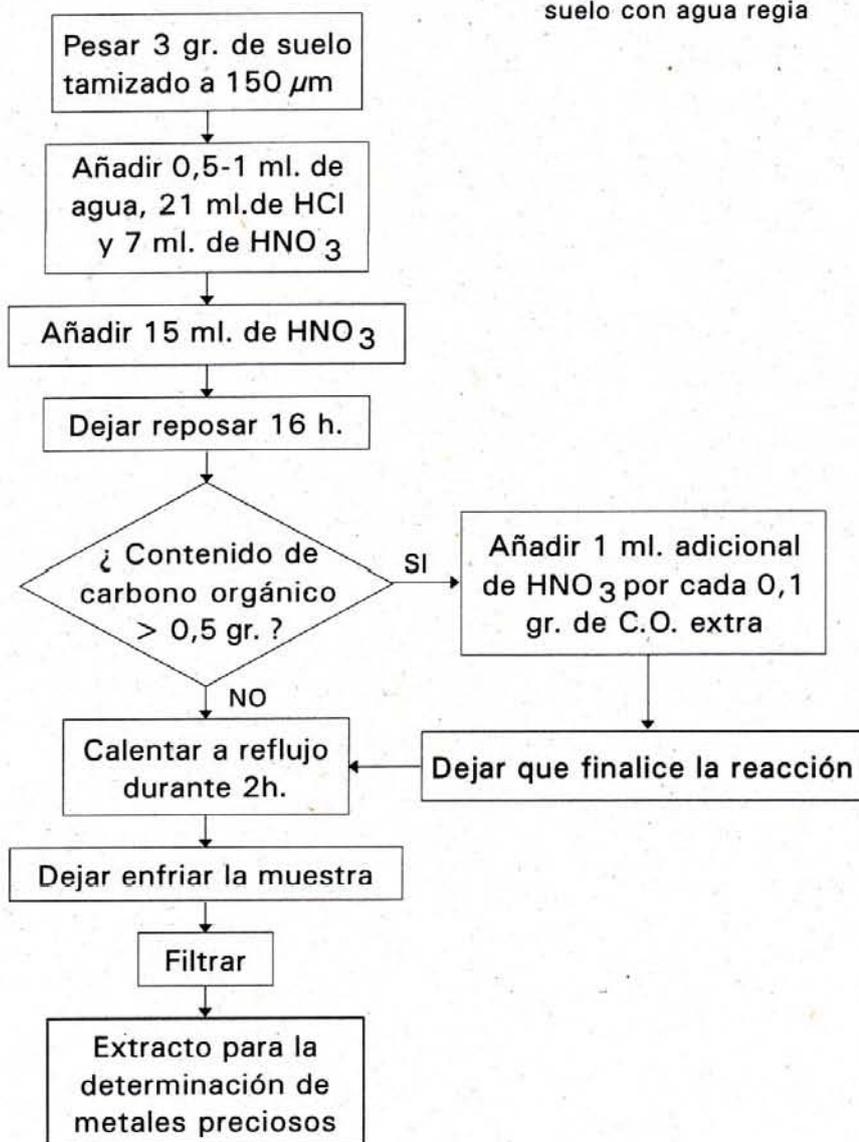
7. INFORME.

El informe debe contener al menos la siguiente información:

- Una referencia a esta norma.
- Identificación de la muestra.
- Cualquier detalle no especificado en el método que haya podido influenciar los resultados.

ESQUEMA

Esquema para la extracción de metales pesados de muestras de suelo con agua regia



DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS Y POLICLOROBIFENILOS (PCB's) EN MUESTRAS DE SUELO.

1. TEMA.

Este método describe cómo se pueden determinar el contenido de 18 pesticidas organoclorados y de 7 policlorobifenilos (PCBs) en muestras de suelo.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Este procedimiento es aplicable a todo tipo de suelos. El límite de detección del método para compuestos individuales es de 0.01 mg/kg en peso seco.

Es posible determinar también por aplicación de este procedimiento, los isómeros δ y ϵ del hexaclorociclohexano. El α -endosulfan se degrada rápidamente por lo que se requiere la determinación del β -endosulfan y del endosulfan sulfato. En el caso de utilizar inyección splitless, además del endrin, se recomienda la medida del endrin aldehído y endrin cetona.

3. PRINCIPIO.

Se determinará el peso seco de la muestra de suelo según procedimiento para determinarlo en muestras de suelo. Esta muestra será tratada por destrucción criogénica, y será seguidamente extraída con éter de petróleo. El extracto será concentrado y posteriormente eluido en una columna rellena con alúmina (óxido de aluminio). El eluido será concentrado y dividido en dos fracciones a través de la columna de silicagel. La primera fracción contendrá los PCBs y los pesticidas organoclorados apolares; mientras que la segunda fracción contendrá los pesticidas organoclorados más polares. El azufre elemental será eliminado de la primera fracción a

través de un tratamiento con sulfito sódico e hidrosulfito de tetrabutilamonio.

La primera y la segunda fracción serán concentradas por separado y analizadas mediante cromatografía de gases. Para la separación de los diferentes compuestos se usará una columna capilar con una fase estacionaria poco polar. La detección se llevará a cabo con un detector de captura de electrones (ECD).

La identificación y cuantificación de los PCBs y pesticidas organoclorados se realiza por comparación de los tiempos de retención y las respuestas (superficie de los picos cromatográficos) con respecto a los estándares internos añadidos, con las cantidades convenientes de una mezcla de estándares externos.

Para confirmar la identidad de los compuestos nombrados y las cantidades medidas, es necesaria una investigación complementaria. En primera instancia se llevará a cabo esta confirmación utilizando una columna de otra polaridad. Posteriormente, puede complementarse la investigación mediante el uso de la cromatografía de gases con detector cualitativo de masas.

4. REACTIVOS.

Utilizar únicamente reactivos y agua de calidad analítica y que estén libres de componentes interferentes, lo que debe ser previamente comprobado mediante la realización de blancos de reactivo.

4.1. Éter de petróleo. (Intervalo de punto de ebullición entre 40-60°C).

4.2. Hexano.

4.3. Dietiléter.

4.4. Sulfito sódico anhidro, calentado a 500°C durante 3 h.

4.5. Óxido de aluminio, W200, básico o neutro.

4.6. Óxido de aluminio, activado con 11% de agua. Añadir 89 g de óxido de aluminio, 11 g de agua. Agitar hasta que hayan desaparecido completamente los grumos. Dejar acondicionar el óxido de aluminio durante 16 h, en un frasco cerrado.

4.7. Silicagel. 60-200 μm , desactivado con el 5% de agua. Mantener 95 g de silicagel durante al menos 24h en una estufa a 150°C. Dejar enfriar seguidamente en un desecador y añadir 5 g de agua. Agitar todo hasta que los grumos hayan desaparecido completamente. Antes de ser utilizado, dejar el silicagel en reposo durante 16 h en un frasco cerrado. Para cada nueva porción de silicagel se debe

controlar el patrón de elusión mediante una disolución estándar de PCBs y pesticidas organoclorados. Ajustar la desactivación del silicagel cuando sea necesario.

4.8. Estándares. Véase la Tabla 1.

TABLA 1.

4.8.1. Policlorobifenilos.

PCB- 28:2,4-4	triclorobifenilo	Número-CAS ²¹ :7012-37-5
PCB -52:2,5-2',5'	tetraclorobifenilo	Número-CAS :35693-99-3
PCB -101:2,4-5,2'5'	pentaclorobifenilo	Número-CAS :37680-37-2
PCB -118:2,4,5-3',4'	pentaclorobifenilo	Número-CAS :31508-00-6
PCB -138:2,3,4-2',4',5'	hexaclorobifenilo	Número-CAS :35065-28-2
PCB -153:2,4,5-2',4',5'	hexaclorobifenilo	Número-CAS :35065-27-1
PCB -180:2,3,4,5-2',4',5'	heptaclorobifenilo	Número-CAS :35065-29-3

4.8.2. Pesticidas organoclorados.

Hexaclorobenceno (HCH)	(Número-CAS: 118-74-1)
α -Hexaclorociclohexano (α -HCH)	(Número-CAS: 319-84-6)
β -Hexaclorociclohexano (β -HCH)	(Número-CAS: 319-85-7)
γ -Hexaclorociclohexano (γ -HCH)	(Número-CAS: 58-89-9)
Aldrin	(Número-CAS: 390-00-2)
Dieldrin	(Número-CAS: 60-57-1)
Endrin	(Número-CAS: 72-20-8)
Telodrin	(Número-CAS: 297-78-9)
Isodrin	(Número-CAS: 465-73-6)
Heptacloro	(Número-CAS: 76-44-8)
cis-Heptacloroepóxido	(Número-CAS: 28044-83-9)
trans-Heptacloroepóxido	(Número-CAS: 1024-57-3)
α -Endosulfan	(Número-CAS: 959-98-7)
p,p'-DDE	(Número-CAS: 72-54-9)
o,p'-DDD	(Número-CAS: 53-19-0)
o,p'-DDT	(Número-CAS: 784-02-6)
p,p'-DDD	(Número-CAS: 72-54-8)
o,p'-DDE	(Número-CAS: 3424-82-6)
p,p'-DDT	(Número-CAS: 50-29-3)

²¹ Número de registro del *Chemical Abstracts Service*

4.8.3. Estándares internos.

PCB-143: 2,3,4,5-2',6'	HEXACLOROBIFENILO	CAS:68194-15-0
PCB-155: 2,4,6-2',4',6'	HEXACLOROBIFENILO	CAS:33979-03-2

4.9. Reactivo de sulfito tetrabutilamonio (TBA-sulfito). Añadir 5 g de sulfito sódico a una disolución de hidrosulfito de tetrabutilamonio en propanol c(C₁₆H₃₆NH₄HSO₃) = 0.1 M.

4.10. Sulfato sódico anhidro. Calentar el sulfato sódico anhidro, al menos 6 h a 500°C para eliminar posibles contaminaciones. Después mantenerlo en desecador.

4.11. Polvo de talco.

4.12. Nitrógeno líquido.

5. INSTRUMENTACIÓN.

Instrumental de vidrio de laboratorio habitual. Los instrumentos de vidrio a utilizar deben ser tratados mediante un lavado habitual en lavavajillas, seguido de enjuague con acetona y otro con éter de petróleo o hexano.

- 5.1. Frascos de vidrio, para las muestras (calibrados, con un contenido al menos de 1 l), con tapón de rosca y lámina de PTFE.
- 5.2. Aparato de agitación con movimiento horizontal (200 a 300 movimientos por minuto).
- 5.3 Baño de agua ajustable a 100°C.
- 5.4. Embudos de decantación con un contenido de 2 l.
- 5.5. Erlenmeyer con capacidad de 500 ml.
- 5.6. Aparato de evaporación. Kuderna-Danish. Es posible la utilización de otros sistemas de concentración como los concentradores automáticos disponibles en el mercado.
- 5.7. Lana de vidrio, en forma de hilos, lavada con éter de petróleo o hexano.
- 5.8. Plato poroso, lavado con éter de petróleo o hexano.
- 5.9. Tubos de punta calibrados, de 15 ml y con tapón.
- 5.10. Tubitos de cromatografía.
- 5.11. Cromatógrafo de gases provisto de un sistema de inyección de vidrio (splitless o on column), de columna capilar y de un detector de captura de electrones (ECD) de ^{63}Ni .
- 5.12. Vaso Dewar.
- 5.13. Columnas capilares. Columna capilar de silicagel fundida de 50m x 0.22 mm, recubierta con las siguientes fases poco polares: CP-Sil 5, CP-Sil 7, CP-Sil 8 ó SE-54. Se pueden utilizar así mismo otras columnas aunque, en algunos casos, se produce una separación incompleta. Para confirmar el resultado obtenido se utilizará una columna recubierta con una fase moderadamente polar, como por ejemplo CP-Sil 19. En el Anexo A se dan los tiempos de retención de los PCBs y los OCs en columnas capilares recubiertas con CP-Sil 8 y CP-Sil 19.

6. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ESTÁNDAR.

Preparar disoluciones estándar individuales con una concentración de 0.4 mg/l en éter de petróleo, pesando en una balanza aproximadamente, 10 g de cada uno de los estándares (4.8) y disolverlos en éter de petróleo. Controlar previamente en un cromatograma de gases de estas disoluciones, la pureza de las sustancias que se han usado como estándares. Utilizar un detector menos específico como un detector de conductividad térmica (TCD) o un detector de ionización a la llama (FID).

Combinar pequeñas cantidades (2-10 ml) de las disoluciones estándar individuales en una disolución estándar mezcla de PCBs y pesticidas OCs, incluyendo los estándares internos (ver ANEXO B).

Preparar patrones de esta disolución diluyendo las disoluciones estándar de trabajo según el Anexo B.

Mantener las disoluciones estándar primarias en la oscuridad y entre -15 y -18°C; las diluciones pueden guardarse en la oscuridad a 4°C y son utilizables durante 1 año.

Los componentes de la disolución estándar mezcla no deben producir ningún solapamiento en el cromatograma obtenido.

7. CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Mantener las muestras en la oscuridad a 4°C. El tiempo de conservación de una muestra húmeda de campo es de, como máximo 7 días. Determinar el peso seco del suelo húmedo como ya sabemos. Moler las muestras criogénicamente. Las muestras criogénicamente molidas son utilizables si se mantienen bien cerradas a temperatura ambiente, durante un largo período de tiempo (aproximadamente 1 mes). Si el único compuesto a determinar es el hexaclorociclohexano, HCH, es posible el acondicionamiento de la muestra por secado al aire siempre que se demuestre que la pérdida por volatilización de esta sustancia es despreciable.

8. MÉTODO DE TRABAJO.

8.1. Blanco. Llevar a cabo, antes de realizar el tratamiento de las muestras, la determinación de un blanco según 8.2 hasta 8.5 inclusive, partiendo de 8 g de sulfato sódico y 3 g de talco, a los que se hayan añadido todos los reactivos prescritos.

8.2. Acondicionamiento, extracción y concentración. Rellenar, por cada muestra a analizar, un frasco de vidrio con aproximadamente

200 g de sulfato sódico anhidro y 50 g de polvo de talco. Determinar la masa total de estas sustancias con una precisión de la décima de gramo. Agitar después de haber cerrado el frasco y enfriar hasta una temperatura de 4°C. Pesar en el mismo frasco, con una exactitud de 1 decimal, 200 g de suelo, cerrar el frasco y agitar vigorosamente. Colocar el frasco en un lugar refrigerado a 4°C. Agitar el frasco durante las primeras 4 h para evitar la formación de grumos. Dejar enfriar los frascos de 12 a 16h. Agitar de nuevo vigorosamente la muestra antes de que finalice el tiempo de secado. Llenar los vasos Dewar con suficiente nitrógeno líquido como para que sea posible sumergir completamente los recipientes de polietileno. Trasvasar el contenido de cada frasco de cristal a un frasco de polietileno rápidamente. Cerrar el recipiente de polietileno herméticamente y sumergirlo en el nitrógeno líquido. Esperar hasta que el nitrógeno deje de burbujear. Para asegurar que la muestra se ha enfriado en su totalidad, ésta debe permanecer al menos 10' más sumergida en el nitrógeno líquido. Sacar la muestra del nitrógeno y molerla en un molinillo de aspas en cruz. Tomar 20 g de la muestra criogénicamente molida y colocarlos en un Erlenmeyer de 250 ml con boca esmerilada. Añadir a la muestra criogénicamente molida 100 ml de éter de petróleo y extraer la muestra durante 5 min agitando vigorosamente con un agitador. Repetir una extracción con 100 ml de éter de petróleo. Unir los extractos en el evaporador. Enjuagar el Erlenmeyer 3 veces con 10 ml de éter de petróleo y unirlos a los extractos anteriores. Además de éter de petróleo es posible usar otros disolventes siempre que sea probada su eficacia como extractantes. Para los isómeros de HCH, se ha comprobado la aplicabilidad de mezcla acetona:hexano. La extracción por agitación puede ser sustituida por la extracción mediante sonicación. Será necesario, en este caso, el control de la temperatura. Evaporar el extracto, tras la adición de un trocito de plato poroso, hasta aproximadamente 10 ml. Concentrar sin calentar bajo una ligera corriente de nitrógeno.

8.3. Purificación de los extractos. Preparar una columna de absorción poniendo una pequeña bolita de lana de vidrio en el tubo de cromatografía e introduciendo 2.0 ± 0.1 g de óxido de aluminio. Controlar, antes de su uso, el patrón de elusión de cada serie de columnas de óxido de aluminio, con una disolución estándar de PCBs y pesticidas organoclorados. Llevar el extracto, mediante pipeta, sobre la columna de absorción seca; enjuagar el tubo en punto, dos veces con 1 ml de éter de petróleo, y añadirlos también con una pipeta sobre la columna de absorción, justo en el momento en que la

superficie del líquido ha alcanzado la parte superior del relleno de la columna. Eluir aproximadamente 12 ml de éter de petróleo. Concentrar el eluido sin calentar y bajo corriente de nitrógeno hasta 1 ml.

8.4. Separación cromatográfica. Dividir el extracto en dos fracciones a través de una separación cromatográfica en columna de silicagel. Algunas columnas cromatográficas permiten la separación de ambas fracciones sin necesidad de utilizar una columna de silicagel. Es posible utilizar columnas preempaquetadas comerciales de silicagel. La primera fracción contiene los PCBs y los pesticidas OCs apolares (HCB, p,p'-DDE, heptacloro, aldrin, isodrin y p,p'-DDT). La segunda fracción contiene los OCs algo más polares (8,01-HCH, β -HCH, γ -HCH, dieldrin, endrin, telodrin, o,p'-DDD, α -endosulfano). Colocar el patrón de elusión mediante una disolución estándar de PCBs y pesticidas OCs. Ajustar, si es necesario la actividad de la silicagel añadiendo más agua, si los compuestos anteriormente citados y pertenecientes a la primera fracción aparecen en la segunda o si la primera fracción no está compuesta de las sustancias anteriormente mencionadas; añadir menos agua al silicagel si los compuestos anteriormente citados en la segunda fracción aparecen en la primera. Colocar una pequeña bolita de lana de vidrio en el tubo de cromatografía. Empaquetar éste con 1.5 ± 0.1 g de silicagel. Llevar el extracto evaporado, con una pipeta, sobre la columna empaquetada. Enjuagar el tubo de punto con 1 ml de hexano; llevarlo con la misma pipeta sobre la columna en el momento en que la superficie del líquido alcanza exactamente la parte superior del relleno de la columna. Repetir este procedimiento. Eluir la columna sucesivamente con 25 ml de hexano (fracción 1) y con 25 ml de una mezcla de hexano y dietiléter (relación de volumen 75:25) (fracción 2). La presencia de azufre en el extracto de PCBs y pesticidas OCs perturba el cromatograma. Si se sospecha la presencia de azufre elemental (que procede entre otros, de suelos anaerobios), debe hacerse desaparecer éste según se indica a continuación:

Añadir 2 ml de reactivo TBA-sulfito y agitar durante 1 min. Añadir 10 ml de agua y agitar durante 1 min. Utilizar la fase orgánica para el análisis por cromatografía de gases. Dividir ambos eluidos en dos partes iguales y guardar una parte de cada eluido en caso de que sea necesaria una eventual repetición del análisis en una dilución del extracto. Evaporar las dos fracciones separadas en un tubo en punta hasta 1 ml.

Añadir a ambas fracciones 10 µl de una disolución de estándar interno, que contenga por ml, 100 veces más estándar interno que el presente por ml en la disolución estándar de trabajo (ver Anexo B).

8.5. El análisis por cromatografía de gases.

8.5.1. El **reglaje**. Ajustar el cromatógrafo de gases de forma que consiga una separación óptima. El número de platos y el factor de capacidad deben ser para el componente PCB-138 a 220°C isoterma, mayores que $6 \cdot 10^4$ y 6 respectivamente.

Condiciones operativas:

Temperatura de inyección:	210° (splitless)
Temperatura del horno:	80°C durante 4' 4°C/min hasta 300°C
Temperatura del detector:	300°C
Gas portador:	Helio
Flujo de gas:	20-30 cm/s

Se recomienda la utilización de inyectores on-column, debido a la demostrada termolabilidad de alguno de los compuestos.

8.5.2 **Calibración**. Escoger un cromatograma de cada una de las series de disoluciones estándar (ver Anexo B). Designar los picos; consultar el Anexo B y si es necesario, los cromatogramas de los compuestos individuales. Construir una curva de calibrado para cada compuesto. En general se recomienda utilizar las alturas de pico, en vez de las áreas de pico. Determinar el intervalo de linealidad de cada curva de calibrado de la siguiente manera:

- Calcular por regresión lineal una recta sobre todo el intervalo de concentración de las disoluciones estándar.
- Determinar las desviaciones de los valores medidos a la vista de esta línea.
- Si estas desviaciones suponen más del 5% se estrechará el intervalo, retirando los valores correspondientes a las mayores concentraciones, y se calculará otra recta de regresión.
- Elegir como disolución estándar de trabajo aquella que esté lo más cerca posible a la mitad del intervalo lineal.
- Si la zona de medida de las muestras es menor que el intervalo de linealidad calculado, se puede elegir una disolución estándar de trabajo con una concentración menor, correspondiente a la mitad de la región de medida.
- Antes del análisis de los extractos, estudiar de nuevo el cromatograma de gases de la disolución estándar de trabajo. Determinar a la vista de este cromatograma, los tiempos de retención

relativos de todos los PCBs y pesticidas OCs, en relación al estándar interno PCB-155.

Se entiende por tiempo de retención relativo: RRT_x de un compuesto X en relación al estándar interno Y como:

$$RRT_x = \frac{\text{Tiempo de retención absoluto del componente X}}{\text{Tiempo de retención absoluto del estándar interno Y}}$$

Determinar seguidamente, para todos los PCBs y pesticidas OCs, la respuesta relativa en relación al estándar interno PCB-155.

$$RR_{x,y} = \frac{\text{Respuesta de X}}{\text{Respuesta de Y}} \cdot \frac{\text{Concentración de Y}}{\text{Concentración de X}}$$

8.5.3. Medida. Tomar los cromatogramas de gases de los extractos obtenidos e identificar los picos de los estándares internos con ayuda de los tiempos de retención absolutos. Determinar los tiempos de retención relativos del resto de los picos relevantes del cromatograma en relación con los dos estándares internos. Considerar que un compuesto está plenamente identificado si su tiempo de retención relativo difiere en menos del 0.2% del tiempo de retención relativo obtenido y si el compuesto proviene del extracto adecuado. Confirmar la presencia de un compuesto identificado repitiendo el análisis utilizando para ello una columna con una fase moderadamente polar. Cuando sea posible, se recomienda la confirmación usando cromatografía de gases con detector selectivo-cualitativo de Masas.

8.5.4. Cálculos. Cuantificar los compuestos confirmados en relación al estándar interno PCB-155 de la siguiente manera:

- Verificar la exactitud de la respuesta de los estándares internos como sigue:
- Calcular con la siguiente fórmula la proporción de las respuestas relativas RRV:

$$RRV = \frac{R_{e,155}}{R_{e,143}} \cdot \frac{R_{s,143}}{R_{s,155}}$$

Donde;

RRV es la proporción de las respuestas relativas.

$R_{e,155}$ es la respuesta del PCB-155 en el extracto.

$R_{e,143}$ es la respuesta del PCB-143 en el extracto.

$R_{s,155}$ es la respuesta del PCB-155 en la disolución estándar de trabajo.

$R_{s,143}$ es la respuesta del PCB-143 en la disolución estándar de trabajo.

El valor teórico de la proporción de respuestas relativas debe ser 1.000.

Si $RRV = 1.00 \pm 0.05$ se considera que los estándares internos se han cuantificado exactamente, y para la siguiente fórmula se tomará 1.00 como el valor de RRV.

Si $RRV < 0.95$ ó $RRV > 1.05$ se debe revisar el cromatograma de gases para conseguir la cuantificación exacta de los dos estándares internos. Tener en cuenta la forma y la anchura de los picos. Si la cuantificación se ha llevado a cabo correctamente entonces; para $RRV < 0.95$ no se llevará a cabo ninguna corrección ($RRV = 1.00$) mientras que para $RRV > 1.05$ se llevará a cabo una corrección ($RRV =$ la cantidad calculada) para el cálculo de las concentraciones.

Calcular las concentraciones de policlorobifenilos y pesticidas organoclorados en la muestra de suelo mediante:

$$C_{m,i} = \frac{R_{e,i}}{R_{e,155}} \times \frac{G_{e,155}}{RR_{i,155}} \times \frac{2 \cdot f_t}{m \cdot d_s} \times \frac{1}{RRV}$$

Donde;

$C_{m,i}$ es la concentración calculada para cada PCB o pesticida organoclorado en la muestra en $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso seco.

$R_{e,i}$ es la respuesta del PCB o pesticida organoclorado en el extracto.

$R_{e,155}$ es la respuesta del estándar interno PCB-155 en el extracto.

$G_{e,155}$ es la masa del estándar interno PCB-155 en el extracto, en ng.

$RR_{i,155}$ es la respuesta relativa del PCB o del pesticida organoclorado en relación al PCB-155 en la disolución estándar.

f_t es el factor de corrección de acondicionamiento¹.

m es la masa de la muestra tomada para el análisis en g.

d_s es el peso seco de la muestra húmeda determinado por secado a 105°C , en kg/kg.

RRV es el cociente de respuestas relativas.

Si para uno o más PCBs y pesticidas OCs comprobados, la concentración es superior a la que corresponde al límite superior del intervalo lineal para el correspondiente compuesto, es necesario analizar el extracto diluido de nuevo.

¹ $f_t = \frac{\text{masa}(\text{suelo} + \text{sulfato sódico} + \text{talco})}{\text{masa suelo}}$

Hacer uso ahora de las porciones de eluidos guardadas, evaporar o diluir de forma que la concentración se encuentre dentro del intervalo lineal. Añadir, disolución de estándar interno y repetir el análisis desde 8.5. Debido a la forma escogida para los cálculos no es necesario tener en cuenta el factor de dilución en ellos.

Redondear el resultado a 1 unidad si la concentración es mayor y menor e igual a 100 ppb; y a la decena si está comprendida entre 100 y menor o igual a 1000 ppb.

9. INFORME.

Incluir en el informe:

- a. Los datos necesarios para la identificación de la muestra.
- b. El método utilizado.
- c. Las concentraciones de PCBs y OCs en ppb en base al peso seco.
- d. Los eventuales pormenores ocurridos durante la determinación.
- e. Todas las manipulaciones no descritas que puedan influir en los resultados.

ANEXO A.

Tiempos de retención de PCB's y OCB's en columnas capilares recubiertas con CP-Sil 8 y CP-Sil 19

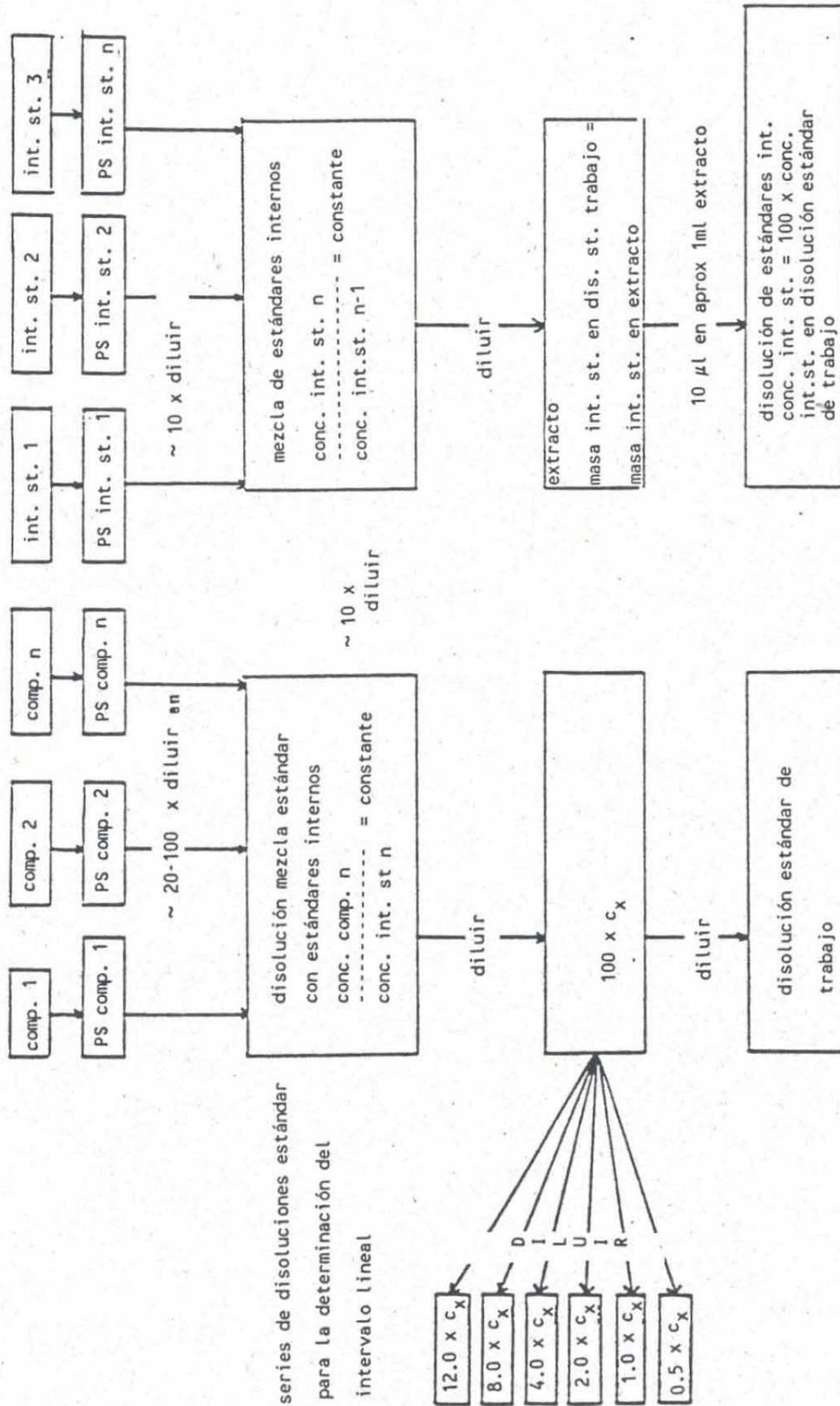
Componente	Tiempo de retención (min)	
	A	B
Hexaclorobenceno	30.55	27.43
α -HCH	30.14	29.79
β -HCH	31.41	35.14
γ -HCH	31.78	31.76
Aldrin	36.83	33.79
Dieldrin	41.93	39.77
Isodrin	38.20	35.59
Endrin	43.28	40.86
Telodrin	37.49	34.98
Heptacloro	35.22	32.60
Heptacloroepóxido (trans)	38.85	37.05
α -Endosulfano	40.51	38.05
o,p'-DDD	42.05	40.42
p,p'-DDD	44.06	43.07
o,p'-DDE	39.89	37.41
p,p'-DDE	41.52	38.84
o,p'-DDT	44.37	43.07
p,p'-DDT	46.74	43.07
PCB- 28	34.42	32.13
PCB- 52	35.96	33.67
PCB-101	40.02	37.28
PCB-101	43.58	40.50
PCB-118	47.14	43.34
PCB-138	45.03	41.27
PCB-153	53.39	48.14
PCB-180		

A: 50 m CP-Sil 8; 0.22 mm ϕ ; grosor del film 0.12..m

B: 50 m CP-Sil 19; 0.22 mm ϕ ; grosor del film 0.12..m

ANEXO B

Visión esquemática para la preparación de las disoluciones estándar de los estándares internos



Explicaciones del Anexo B:

- Para C_x puede elegirse en primera instancia a 10 ppb.
- comp. n, es uno de los estándares citados en 4.8.1 y 4.8.2.
- int. st. n es uno de los estándares internos citados en 4.8.3.
- PS es la disolución estándar primaria concentrada individual.

CALIDAD DEL SUELO

DETERMINACIÓN DEL pH EN MUESTRAS DE SUELO.

1. PRINCIPIO.

Este método describe la determinación rutinaria del pH con un electrodo de vidrio en una suspensión 1:5 (V/V)¹ de suelo con 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. Es aplicable a todo tipo de muestras de suelo preparadas según el método "Acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis fisicoquímico".

2. MATERIAL Y APARATOS.

- 2.1. Agitador magnético o de vaivén.
- 2.2. pH-metro con el 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. El diámetro nominal es de 18 mm y la altura nominal es de 20.5 mm.
- 2.5. Agua con una conductividad no mayor de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C y un pH > 5.6.
- 2.6. Cloruro potásico, 1 mol·dm⁻³. Disolver 74.5 g de KCl en agua destilada y diluir a 1000 ml.

¹ Se 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.

2.7. Cloruro cálcico, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Disolver 1.47 g de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y diluir a 1000 ml.

2.8. Para la calibración del pH-metro, utilizar al menos dos de las siguientes disoluciones de calibración²:

2.8.1. Disolución reguladora de pH 4.00 (20°C). Disolver 3.800 g de fosfato monopotásico en agua destilada y diluir a 1000 ml.

2.8.2. Disolución reguladora e 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. Disolución reguladora 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, disolución 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 disoluciones reguladoras mencionadas.

3.3. Medida del pH.

Medir la temperatura de la suspensión y comprobar que no difiere de la de las disoluciones reguladoras en más de 1°C. Agitar la suspensión intensamente con el fin de que se desprege del fondo el suelo sedimentado. Inmediatamente medir el pH, sin agitar. Tomar la lectura cuando se alcance la estabilidad, con dos cifras decimales³.

² Las disoluciones tampón son estables durante un mes, si se almacenan en frascos de polietileno. Pueden utilizarse también disoluciones reguladoras comerciales. El tetraborato sódico puede perder agua de cristalización cuando se almacena durante largo tiempo. El ftalato ácido potásico y el fosfato monopotásico han de secarse previamente durante 2 horas a 110-120°C.

³ a. En el caso de valores de pH > 10 debe usarse un electrodo específicamente diseñado para este rango.

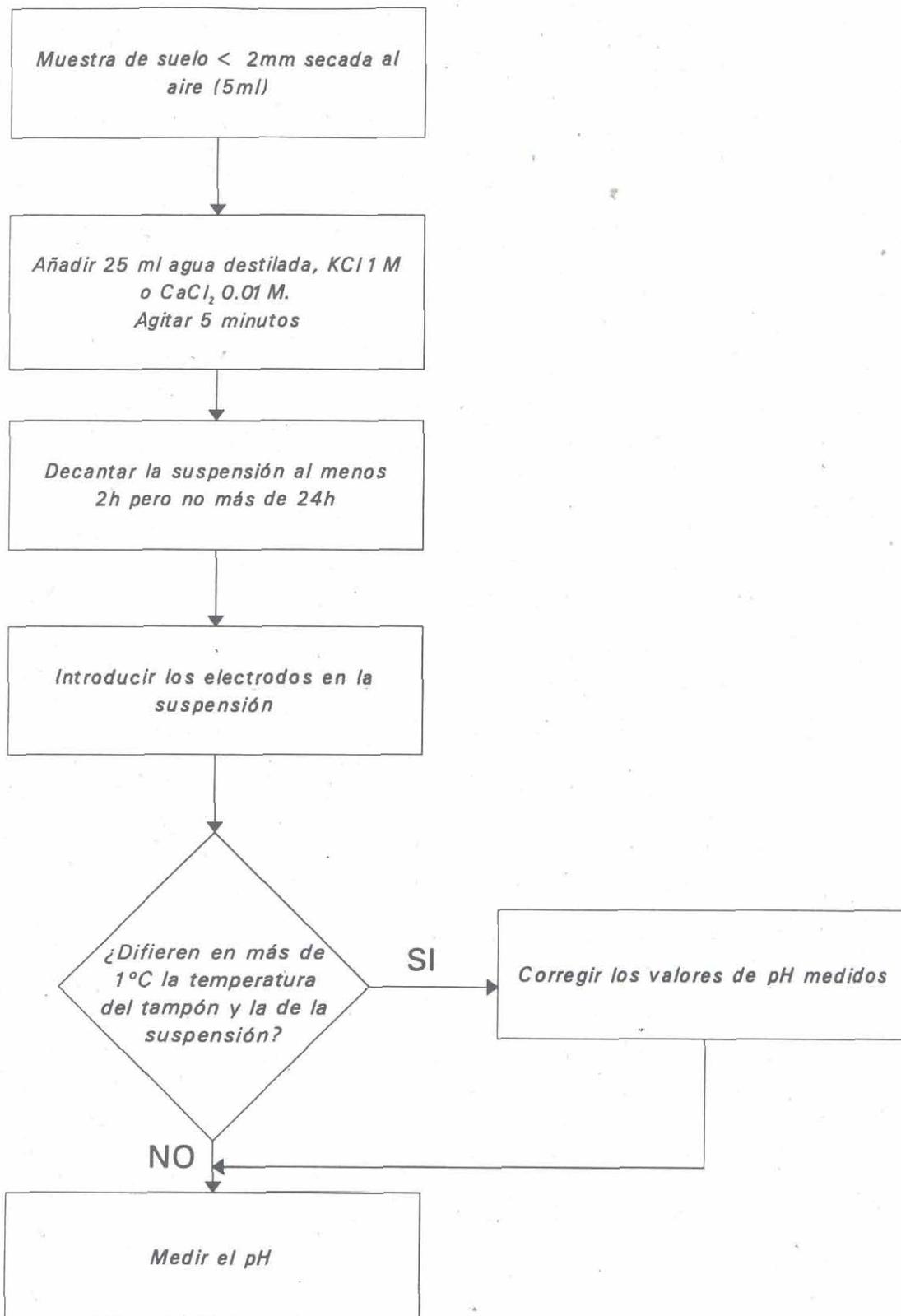
4. REPETITIVIDAD Y REPRODUCIBILIDAD.

La repetitividad de la medida del pH en dos suspensiones preparadas separadamente debe satisfacer los siguientes requerimientos:

Tabla 1. Repetitividad.

Rango de pH	Variación aceptable
$\text{pH} \leq 7.00$	0.15
$7.00 < \text{pH} < 7.50$	0.20
$7.50 \leq \text{pH} < 8.00$	0.30
$\text{pH} > 8.00$	0.40

-
- 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 horas. 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 mida (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.



Esquema del procedimiento de determinación del pH en muestras de suelo

3. GUÍA METOLÓGICA DE TOMA DE MUESTRAS.

A la hora de plantearse una campaña de muestreo de suelos contaminados deben considerarse previamente una serie de factores de diversa índole, geológica, técnica o logística que influyan en la planificación del mismo.

Seguidamente se detallan estos factores:

1. Accesibilidad y orografía del terreno:

En primer lugar se debe llevar a cabo un reconocimiento del emplazamiento, destacándose los accesos así como las zonas de difícil acceso, escarpes, taludes, laderas de fuerte pendiente e inestabilidad, etc.

2. tipo de terreno y material a muestrear:

El área de estudio puede ser un terreno natural o puede tratarse de un relleno antrópico, en cuyo caso será necesario conocer, con la mayor aproximación posible, el tipo de materiales de relleno, escombros, suelos, desmontes, residuos, etc.

3. Columna estratigráfica, litología y profundidad de nivel freático.

Resulta de gran ayuda conocer las características de índole geológica del emplazamiento a muestrear, tales como el tipo de rocas o suelos, su dureza, compactación, grado de alteración, potencia y buzamiento y profundidad del nivel freático.

4. Profundidad deseada y diámetro de perforación:

La profundidad de muestreo deberá alcanzar al suelo natural hasta la cota en la cual no se observe contaminación alguna. Debe tenerse presente que el diámetro de perforación está en función de la profundidad a alcanzar.

5. Presencia de soleras de hormigón:

En los casos en los que exista alguna cubierta de hormigón sobre el terreno es preciso tener en cuenta que ésta se perforará en primer lugar y que el diámetro de la perforación condicionará tanto los equipos de perforación como los de muestreo que se empleen posteriormente.

6. Tipo y tamaño de la muestra de suelo deseada:

Se deberá intentar que la muestra permanezca inalterada o que el grado de alteración sea el menor posible. El tamaño de la muestra estará en función de las exigencias impuestas por los procesos analíticos posteriores a que va a ser sometida. En todo caso debido al alto coste de estas operaciones, resulta conveniente tomar mayor cantidad de muestra que la estrictamente necesaria para analizar, permitiendo de este modo guardar muestra para el caso que fuere necesario.

7. Instalación de pozos de control:

Se habrá de prever la necesidad y el tipo de pozo de control a instalar en función del uso a que se vaya a destinar: medida del nivel freático, muestreo de aguas subterráneas, ensayos de bombeo...ect.

8. Utilización de agua o de algún fluido durante la perforación:

Como norma general se recomiendan los sistemas de perforación en seco. Sin embargo en los casos en los que sea imprescindible el uso de agua o de algún lodo de perforación se intentará utilizar la mínima cantidad de fluido posible, con el fin de minimizar la alteración que pudieran sufrir las muestras.

9. Contaminación a través de la paredes de la perforación:

En aquellos terrenos en los que se prevea la posibilidad de contaminación del agua subterránea o de los niveles inferiores del terreno a través de las paredes del sondeo, se habrá de elegir un sistema de perforación que evite la migración o dispersión de los contaminantes, mediante algún tipo de entubación.

10. Naturaleza del compuesto a investigar:

Resulta de primordial interés el tratar de conocer la naturaleza de las sustancias que se pretende investigar con el fin de elegir los equipos adecuados para la perforación y el muestreo y para decidir las medidas de seguridad oportunas.

11. Conducciones subterráneas:

Se debe conocer con la mayor, precisión posible el lugar y la profundidad a que se encuentran las conducciones subterráneas (telefonía, luz, agua, etc.) en el área de muestreo.

12. Seguros:

Ante la eventualidad de una perforación o ruptura indeseada de algún cable o conducción subterránea se recomienda disponer de un seguro de responsabilidad civil.

13. Permisos:

Antes de iniciarse cualquier investigación de campo se deberá disponer de los permisos de entrada a los terrenos particulares.

14. Plan de seguridad:

De acuerdo con la Guía Técnica de Seguridad e Higiene en la Investigación y Recuperación de Suelos Contaminados se deberán tomar las medidas necesarias para el personal que realiza las labores de campo y para los equipos que se utilicen durante las mencionadas labores.

3.1 Sondeos Manuales.

3.1.1 Embudo:

➤ **Descripción:**

Consta de un tubo de 5 a 15 cm de longitud acoplado a un embudo en el que se almacenan las muestras que se van tomando. El embudo está unido a un vastago largo con mango (ver Fig. n° 1)

➤ **Utilización:**

Este equipo se emplea para la toma de muestras conjuntas de la parte superficial del suelo (5 a 15 cm). Es apropiado para todo tipo de suelos excepto en los que sean arenosos secos.

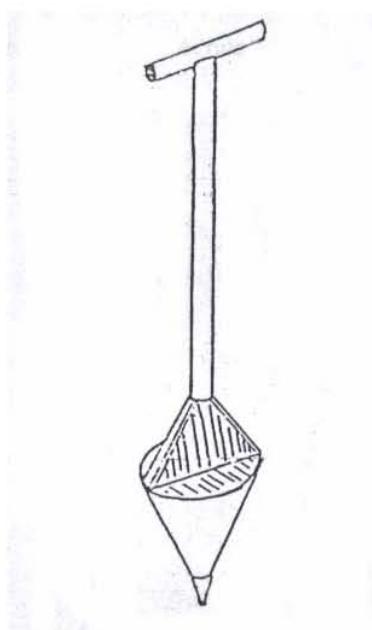
➤ **Dimensiones:**

El diámetro de cada muestra es de 2,5 cm. La longitud total del aparato es 90 cm.

➤ **Equipo auxiliar:**

- ✓ Recipientes para muestras.
- ✓ Etiquetas de identificación.
- ✓ Guantes de goma para el trasvase de la muestra.
- ✓ Pulverizador con agua destilada y/o acetona para limpiar la herramienta.
- ✓ Rollo de papel "tissue" tipo industrial y tejido tipo "cotton".
- ✓ Bolsas para recoger los desechos.

Figura 1



3.1.2 Sonda "Edelman":

➤ Descripción:

Consta de un sacamuestras disponible en varios diámetros unido a un vastago con un mango acoplado para poder girar (ver Fig.nº 2).

➤ Utilización:

Este equipo se emplea para la toma de muestras de suelo superficiales (hasta 1 m aprox.). Apto para todo tipo de suelos, preferiblemente húmedos y cohesivos.

Sirve para tomar muestras poco alteradas.

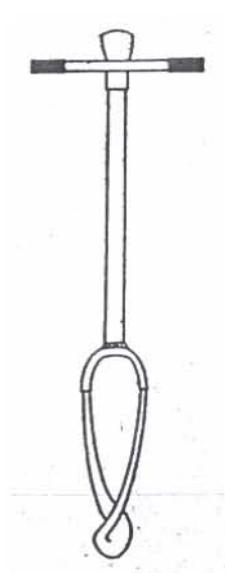
➤ Dimensiones:

- ✓ Los diámetros disponibles del sacamuestras son: 7,12 y 18 cm
- ✓ Longitud total de la sonda: 127 cm
- ✓ Es posible unir prolongadores de 1 m hasta alcanzar la profundidad de 5 m, pero es muy penoso.

➤ Equipo auxiliar:

- ✓ Azada.
- ✓ Recipientes para muestras.
- ✓ Etiquetas de identificación.
- ✓ Guantes de goma para el trasvase de la muestra.
- ✓ Pulverizador con agua destilada y/o acetona para limpiar la herramienta.
- ✓ Rollo de papel "tissue" tipo industrial y tejido tipo "cotton".
- ✓ Bolsas para recoger los desechos.

Figura 2



3.1.3 Sonda manual de media caña:

➤ **Descripción:**

Consta de un cilindro sacamuestras de media caña unido a un vástago con mango para girar y un refuerzo en su parte alta para ser golpeado. Asimismo el equipo está dotado de una escala decimétrica (ver Fig.nº 3).

➤ **Utilización:**

Este equipo se emplea para la toma de muestras superficiales (hasta 1 m aprox.) y es apto para terrenos blandos y húmedos en suelos cohesivos. El grado de alteración de la muestra es bajo.

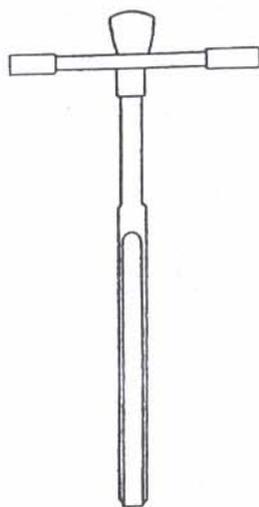
➤ **Dimensiones:**

- ✓ Los diámetros disponibles del sacamuestras son 20 o 30 mm.
- ✓ Longitud total de la sonda 1,45 m y del sacamuestras 1,05 m.
- ✓ Es posible unir prolongadores para alcanzar la profundidad de 5 m, pero resulta muy penoso.

➤ **Equipo auxiliar:**

- ✓ Azada.
- ✓ Recipientes para muestras.
- ✓ Etiquetas de identificación.
- ✓ Guantes de goma para el trasvase de la muestra.
- ✓ Pulverizador con agua destilada y/o acetona para limpiar la herramienta.
- ✓ Rollo de papel "tissue" tipo industrial y tejido tipo "cotton".
- ✓ Bolsas para recoger los desechos.
- ✓ Maza golpeadura.

Figura 3



4 Recomendaciones generales.

4.1 Control y registro de la perforación y el muestreo:

Durante la ejecución de cualquiera de las operaciones de perforación y muestreo se debe obtener la mayor información posible de los trabajos de campo. Esta información permitirá conocer las características de los puntos de muestreo y elaborar un informe.

Para ello será necesario realizar un control exhaustivo y preciso de cada una de las operaciones a medida que se vayan extrayendo las muestras.

Los datos que deben apuntarse son los siguientes:

- ✓ Situación.
- ✓ Número de sondeo.
- ✓ Fecha.
- ✓ Hora.
- ✓ Condiciones climatológicas.
- ✓ Tipo de aparatos de sondeo y muestreo.
- ✓ Profundidad del nivel freático.
- ✓ Número de muestras, fase e intervalo de profundidad de las mismas.
- ✓ Descripción Filológica de la columna atravesada.

De cada nivel diferenciado deberán especificarse:

- ✓ Litología o tipo de materiales predominantes y/o accesorios.
- ✓ Intervalo de profundidad.
- ✓ Características principales, color, tamaño de granos, densidad, etc.
- ✓ Descripción organoléptica.

Si se realiza algún pozo de control deberá hacerse un informe completo del mismo. Asimismo se deberán indicar cuantas observaciones se consideren menester. La información se recopilará en un estadillo preparado para tal función.

4.2 Situación de los puntos de muestreo:

Una vez finalizados los trabajos de campo es necesario situar en un plano, a escala adecuada, todos los puntos de muestreo. Asimismo deberán nivelarse para conocer tanto la profundidad exacta de cada uno de ellos como la profundidad relativa de unos puntos respecto de otros.

Se recomienda por tanto, llevar a cabo un levantamiento topográfico máxime si no se dispone de suficiente información cartográfica de la zona de estudio.

4.3 Limpieza y prevención de la contaminación:

Como norma general todos los equipos y medios auxiliares que se utilicen para el muestreo deberán ser controlados para evitar que se produzcan emisiones y/o adsorciones de sustancias que puedan variar algunas características de las muestras que vayan a ser analizadas.

También deberá evitarse el arrastre de contaminantes de un punto a otro realizando una buena limpieza de todos los equipos utilizados.

Generalmente la limpieza de contaminantes inorgánicos se puede realizar con agua pero para los contaminantes orgánicos se recomienda añadir al agua detergentes, éter o acetona.

Para obtener una buena limpieza de los equipos se puede utilizar la pistola de agua a presión o el equipo de vapor. También conviene disponer de rollos de papel «lissue» de tipo industrial y trapos limpios o tejido de tipo «cotton» con los que secar y limpiar los tomamuestras y las espátulas. Se recomienda recoger el material de limpieza utilizado en bolsas de basura.

Otro aspecto a tener en cuenta es el del material de sondeos sobrante que no se manda a analizar, debiéndose devolverlo al punto de extracción o gestionarlo debidamente.

4.4 Recipientes para las muestras y conservación:

El tipo de contaminante a investigar y su estado físico determinan no sólo el recipiente que debe utilizarse sino también como debe tomarse la muestra y preservarla hasta que se lleve a cabo su análisis.

Así, el material a utilizar (frascos, tapones, espátulas, etc.) se seleccionará de manera que no cause interferencias con los compuestos que se vayan a analizar, evitando que se puedan producir alteraciones o modificaciones de la naturaleza y/o concentración de los compuestos objeto de análisis, que dan lugar a la pérdida de representatividad de la muestra.

En el cuadro nº 3 se proporciona, para el muestreo de la fase sólida, una correlación entre los materiales de los recipientes y su adecuación para el envasado de la muestra en relación a diferentes determinaciones.

CUADRO N° 3: Materiales de envasado para muestras de suelos.

Material del recipiente	Muestras para determinación de		
	Metales	Compuestos orgánicos	Otros compuestos Y características.
Bolsas de papel	+	-	+
Bolsas de plástico	+	-	+
Frascos de plásticos	+	-	+
Frascos de vidrio con tapón de PTFE u otro material plástico	+	+	+
Cajas metálicas con tapa de plástico	-	+	+
Cajas metálicas con capa interior de plástico	+	-	+
Cajas de plástico	+	-	+

+ = Adecuado.

- = Inadecuado.

Debido a las particularidades propias de los muestreos de las fases líquida y gaseosa, en los capítulos dedicados a sus respectivos muestreos, se indican cuales son los sistemas de almacenamiento de las muestras.

Las condiciones de preservación y transporte de las muestras se desarrollan en la Guía Metodológica de Análisis Químico.

4.5 Seguridad en los sondeos:

La utilización de maquinaria y medios auxiliares en todas las labores de investigación de suelos que requieran la realización de perforaciones, genera una serie de riesgos, y necesita de la aplicación de medidas para el mantenimiento de la seguridad e higiene en el trabajo.

En concreto, la investigación de suelos contaminados tiene lugar en un marco en el cual el mantenimiento de seguridad e higiene son más importantes si cabe. Ello es debido en parte a que frecuentemente existe una exposición real y directa a altas concentraciones de sustancias tóxicas.

La experiencia más próxima indica que no siempre resulta fácil la aplicación de planes de seguridad, en gran medida por desidia de un personal de trabajo poco habituado y nada concienciado en rutinas de seguridad e higiene.

A continuación, se resume lo que puede definirse como un modo de operación correcto en la planificación de una serie de medidas de control de seguridad aplicables a las operaciones de muestreo, perforación, etc., englobadas en un proyecto de investigación de suelos. La Guía Técnica de Seguridad en la Investigación y Recuperación de Suelos Contaminados desarrolla este tema, debiendo ser consultada para llevar a cabo estas medidas de protección.

4.5.1 Control ambiental previo y plan de seguridad:

Antes de realizar una perforación, es necesaria una información sobre los precedentes históricos del mismo, tales como la posible existencia de productos o aparatos explosivos. Del mismo modo, este estudio puede proporcionar información sobre la existencia de sustancias contaminantes tóxicas y/o peligrosas. En ambos casos cabe la posibilidad de utilizar técnicas in situ. Asimismo, es necesaria una información geológica que permita conocer las características de dicho terreno en cuanto a composición, estratigrafía y estabilidad del mismo.

Con el fin de expresar estas condiciones por escrito, se ha de redactar un plan de seguridad en el cual se deben contemplar los riesgos que puedan darse, así como las medidas a tomar para la prevención de los mismos. Este plan ha de ser estudiado por todas y cada una de las personas involucradas en el trabajo, debiendo éstas, tras ser informadas, firmar en la hoja de conformidad.

Este plan de seguridad es susceptible de mejoras con el desarrollo del trabajo y experiencia adquirida en el mismo.

RECAPITULACIÓN

- ✓ Información precedentes históricos: contaminantes, geomorfología.
- ✓ Confirmación in situ de contaminantes: explosimetría, colorimetría.
- ✓ Redacción plan de seguridad a cumplir, firma de conformidad por parte de todos los trabajadores involucrados.

4.5.2 Medidas de seguridad colectivas:

Previo estudio de la zona de trabajo, el siguiente paso a dar es la evaluación de posibles peligros que la actividad de perforación conlleva de forma colectiva, bien sean debidos al terreno en sí (situación y características), o bien debidos al trabajo a ejecutar: como protección del viento mediante la instalación de derivamientos y humedecimiento de la zona de trabajo, caso de producirse polvo en la perforación.

En terrenos donde haya peligro de hundimiento de la maquinaria de perforación, se instalarán a modo de apoyo unas plataformas de superficie de acero o madera dependiendo del peso a soportar. Cuando la perforación pueda producir proyecciones de líquido o sólidos, ha de disponerse rodeando a la misma verticalmente una pantalla de protección.

Estos son algunos ejemplos de protecciones colectivas que han de instalarse previamente a la ejecución de los trabajos.

Falta pero no se si ponerlo

4.6 Métodos de operación.

4.6.1 Sondeos manuales:

El método de operación con todos los sistemas de muestreo manual es prácticamente similar. Una vez dispuesto el equipo necesario y determinado el punto de muestreo, se despeja el mismo y se elimina la capa vegetal superior con la azada, tratando de retirar la menor parte posible de suelo.

Seguidamente, se comienza a profundizar con el sistema elegido, introduciendo el equipo mediante giro y empuje manual. La parte inferior de la sonda está diseñada para recoger la muestra de modo que al sacar el equipo del agujero también salga la muestra. Una vez extraída la muestra se envasa en el recipiente adecuado. Esta labor se realizará bien cogiendo la muestra directamente con las manos, o con espátulas en función del sistema de muestreo manual que se esté utilizando. En caso de realizarse el envasado manualmente, se deberá disponer de guantes de goma con el fin de no contaminar la muestra. Se deberán utilizar unos guantes limpios para cada muestra.

Una vez hecho esto se etiqueta la muestra.

En el caso del embudo, el equipo se introduce en el suelo por empuje. La muestra se va recolectando en el embudo empujado por la siguiente a medida que se van tomando muestras.

En el caso de que el contaminante que estamos investigando así lo requiriese, se deberá disponer de los sistemas de preservación de la muestra pertinentes.

El material sobrante deberá reintroducirse en el sondeo una vez finalizado éste, con lo que se evita que quede un agujero abierto en el terreno.

Seguidamente se limpia exhaustivamente el equipo antes de tomar la siguiente muestra.

4.6.2 Sondeos ligeros:

El método de operación con los sondeos ligeros debe considerar en primer lugar si existe o no una solera de hormigón.

Si existiese solera hormigonada en el punto a sondear, habría que perforar primero ésta para posteriormente introducir las sondas de muestreo de suelos a través de este orificio. De no existir solera u otro tipo de cubierta, se introducen las sondas directamente.

El primer paso consiste en perforar la solera. Para esto, se despeja la zona y se limpia el punto con un cepillo de acero para eliminar la contaminación adherida a la superficie. Seguidamente se perfora la solera con una sonda helicoidal a rotopercusión con punta de widia. Estas sondas permiten trabajar en seco pero presentan la limitación de no poder cortar varillas y armaduras de más de 5 mm de espesor. El material perforado sale en forma de polvo y en caso de considerarse necesario, puede tomarse una muestra para analizar, determinándose de este modo el grado de contaminación de la solera. Una vez perforada la solera, se introducen las sondas que se van a emplear para tomar las muestras de suelo. El diámetro de las sondas de toma de muestras está condicionado por el diámetro con que se ha realizado la perforación en la solera. Llegados a este punto, se introducen a percusión sondas de 1 ó 2 metros de longitud hasta llegar a la profundidad deseada. En caso de encontrar roca sana, relleno de escombros en grandes bolos o material muy compactado, la sonda da rechazo

y no se consigue penetrar en el terreno. Para la introducción de las sondas tomamuestras en el terreno se emplea un martillo percutor accionado bien eléctricamente o con motor de explosión. Las sondas se acoplan al martillo percutor por medio de un adaptador que se rosca a la sonda. El espárrago roscado que sirve de unión entre el adaptador y la sonda, se rompe con facilidad por ser una pieza sometida a grandes esfuerzos, por lo que se ha de disponer de espárragos de recambio y una caja de herramientas. Las sondas también se rompen con cierta facilidad, por lo que es conveniente disponer de un taller para la reparación de las mismas. El sondeo ha de iniciarse con el mayor diámetro disponible con el fin de llegar a la máxima profundidad posible si así se estima oportuno, ya que es conveniente que a medida que se sondea, el diámetro de perforación disminuya con el fin de que en la sonda no entre material de los niveles superiores y el rozamiento sea menor. Una vez alcanzada la profundidad de 2 m es preciso insertar varillas de extensión entre la sonda y el adaptador para seguir profundizando. Estas varillas de extensión consisten en unas barras macizas de 25 mm de diámetro y 1 o 2 m de longitud. Cada una de estas varillas dispone de una rosca macho y una rosca hembra en cada extremo. Una vez alcanzada la profundidad deseada, las sondas se extraen mediante un gato o extractor mecánico operable por dos personas mediante palancas. La herramienta que tira de la varilla de extensión para sacar la sonda, y es levantada por el gato, es una mordaza de bolas autoblocantes. Para sacar la primera sonda se dispone de un soporte extractor que permite colocar el gato a una altura de 70 cm aproximadamente.

Una vez fuera la sonda, es el momento de la toma de muestras. Para esto, las sondas se depositan sobre una lámina plástica de modo que queden aisladas del suelo.

Una vez hecha la descripción completa y detallada del testigo, se toman las muestras que se estimen necesarias, utilizando para este cometido una espátula estrecha y rígida que entre por las ventanas de la sonda. Para limpiar la espátula es conveniente disponer de un rollo de papel "tissue" de tipo industrial. Hay que tratar de no tomar muestra de las paredes de la sonda con el fin de evitar posibles arrastres de niveles superiores. Durante la toma de muestras se deben utilizar guantes de goma para evitar tocar la muestra con las manos. Las muestras se recogen en los recipientes adecuados y se preservan del mismo modo que se había comentado en el caso de los sondeos manuales (Véase la Guía Metodológica de Análisis Químico).

Posteriormente se etiquetan los botes.

Una vez tomadas las muestras se han de limpiar las sondas lo mejor posible para evitar contaminar la muestra del siguiente sondeo. Para esto, se extrae el material que pueda quedar en las sondas, utilizando en este cometido espátulas rígidas u otros elementos punzantes. También es aconsejable disponer de una piqueta de geólogo con el fin de romper las piedras que se hayan introducido en la sonda y sean difíciles de extraer. Una vez extraído el material, se limpian las sondas tal y como se ha comentado anteriormente. En el momento en que las sondas se sequen, quedarán listas para el siguiente sondeo.

Los residuos generados, como papeles y plásticos, se recogen en bolsas de basura.

Finalizada la perforación y la toma de muestras se debe medir la profundidad del nivel freático, para lo cual se utiliza un hidronivel, que consiste en una cinta métrica que dispone en su extremo de un sensor que emite una señal al entrar en contacto con el nivel de agua subterránea.

A continuación el sondeo se rellena con bentonita granular y se tapa con cemento en caso de tratarse de alguna zona hormigonada o asfaltada, con lo cual el lugar queda restituido a su situación original.

4.7. Muestreo de la fase sólida.

El muestreo de la fase sólida se lleva a cabo para determinar los elementos o compuestos presentes en ella, metales, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos medianamente volátiles, así como las características físico-químicas del suelo.

En la Guía Metodológica de Análisis Químico se definen los diferentes compuestos y como se debe preservar la muestra.

Como norma general las muestras deberán tomarse de tal forma que se extraiga, de toda la profundidad del muestreo o bien de toda la potencia del estrato u horizonte objeto de estudio, una proporción de suelo representativa, alterando lo menos posible la estructura y características físicas del suelo. Deberá intentarse empezar en aquellos emplazamientos en los que se vayan a muestrear varios puntos por los menos contaminados, con el fin de reducir los riesgos de la contaminación. Obviamente esta recomendación sólo será tenida en cuenta cuando se disponga de información suficiente.

Durante el muestreo del suelo hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

- ✓ Si durante la toma de muestras en el perfil de un mismo sondeo se aprecian niveles o estratos bien diferenciados o de muy diferente tipo de fitología, habrá que tratar de tomar muestras diferenciadas de estos niveles.
- ✓ También hay que muestrear a parte las capas en las que se perciba contaminación (color, olor, zonas removidas).
- ✓ Hay que intentar que el tiempo de contacto entre el suelo y los aparatos de muestreo sea lo más corto posible.
- ✓ Hay que tratar de evitar tomar la parte de suelo que está en contacto con el muestreador, por si hubiese arrastre de material de niveles superiores.
- ✓ Debe evitarse hacer mezclas de muestras en el campo, esto solo puede hacerse en laboratorio.
- ✓ Durante el envasado del material deberá llenarse el envase hasta el enrase con la boca del recipiente, intentando que no quede volumen libre.
- ✓ Cuando se tome muestra directamente por debajo de un nivel claramente contaminado (p. ej. Capa flotante de hidrocarburos sobre el nivel freático), debe colocarse un tubo de revestimiento justo por debajo de esta capa para evitar que la contaminación progrese en profundidad.

4.8 Muestreo de la fase líquida.

El muestreo de la fase líquida se lleva a cabo para determinar la presencia de metales, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos así como las propiedades físico-químicas.

El aspecto principal en el muestreo de aguas subterráneas es el evitar la pérdida de representatividad de las muestras por cambios en las propiedades físicas y químicas, tras la obtención de la muestra.

En el cuadro n° 5 se resumen los principales procesos que pueden causar alguna pérdida de la representatividad de la muestra.

Proceso	Produce/Afecta
Actividad biológica: bacterias, algas,...	Consumo de constituyente de la muestra Modificación de la naturaleza de la muestra Producción de nuevos constituyentes. Afectan al oxígeno disuelto, CO ₂ , compuestos nitrogenados, de fósforo y a veces de silicio
Oxidación (oxígeno disuelto o del aire)	Compuestos orgánicos, Hierro (II), sulfuro
Precipitación	CaCO ₃ , metales y compuestos metálicos Al(OH) ₃ , Mg ₃ (PO ₄) ₂
Volatilización	Oxígeno, cianuros, mercurio.
Absorción de CO ₂ del aire	pH, conductividad, contenido en CO ₂
Absorción sobre las paredes del recipiente sobre la materia sólida en suspensión.	Metales disueltos coloidalmente, compuestos orgánicos
Polimerización/ despolimerización	-

Para poder llevar a cabo el muestreo de aguas subterráneas se necesita en primer lugar realizar un sondeo, pero si además se desea hacer un control y seguimiento calidad del agua a lo largo del tiempo, se recomienda que el sondeo se acondicione para tal fin, en definitiva, que se disponga de un pozo de control. Para la toma de muestras de agua, hay varios sistemas disponibles:

➤ **Sistemas manuales de depósito:**

- ✓ **Cazoleta.** Consiste en un depósito abierto por su parte superior en el que se ha dispuesto un asa de lado a lado, que permite bajar la misma al pozo cable.
- ✓ **Barra hueca.** Consiste en un tubo o barra cilíndrica hueca con la parte inferior cerrada y una serie de agujeros a media altura para que se introduzca el agua, quedando la muestra en el depósito existente entre la punta y la zona agujereada. Sobre la idea básica de la barra hueca se han desarrollado diferentes tomamuestras adaptando válvulas.

➤ **Sistemas de bombeo:**

- ✓ **Bomba peristáltica.** Permite extraer agua desde una profundidad máxima de 8 m, mediante bombeo.
- ✓ **Cebado o bombeo manual.** Consiste en la toma de muestras de agua mediante pulsaciones manuales.
- ✓ **Bomba sumergible.** Bomba mecánica de accionamiento eléctrico o neumático.
- ✓ **Tomamuestras automático.** Dispone de una bomba peristáltica eléctrica y un sistema temporizado para la toma de muestras.

Para una correcta toma de la muestra de agua se deberán tener presentes las siguientes recomendaciones:

- ✓ La limpieza del pozo se alcanza cuando se han estabilizado el pH y la conductividad, midiéndose in situ con analizadores portátiles o analizadores en continuo.
- ✓ Siempre que se pueda la muestra de agua se tomará una vez recuperado el equilibrio inicial del acuífero, aproximadamente una semana después de la limpieza del pozo.

- ✓ Para evitar el riesgo de contaminación cruzada al pasar de un punto de muestreo a otro, se requiere limpiar bien todos los aparatos que han entrado en contacto con el líquido a muestrear. Se recomienda utilizar mangueras recubiertas con polietileno (PE) o politetrafluoroeteno (PTFE) incoloros y si fuera posible utilizarlas una sola vez.
- ✓ Las muestras de agua subterránea deben ser filtradas en el campo a través de un filtro de 0,45 µm en condiciones anaerobias.
- ✓ Cuando se vaya a tomar la muestra por medio de bombas deberá purgarse el dispositivo de extracción, variando la cantidad de agua purgada con la permeabilidad de la formación, en todo caso será, como mínimo, dos o tres veces el volumen del dispositivo de extracción.
- ✓ Las muestras líquidas deberán tomarse en frascos de vidrio tratando de dejar en todos los casos el menor volumen posible de aire en el recipiente, para de este modo evitar la oxidación de los compuestos del líquido.
- ✓ En el muestreo de aguas subterráneas para la determinación de compuestos aromáticos, debe reducirse tanto como sea posible la desgasificación causada por la turbulencia.
- ✓ En los casos en que exista capa flotante de contaminantes sobre el nivel freático, puede emplearse un tubo transparente de policarbonato provisto de un dispositivo de cierre de la parte inferior para la determinación del espesor de la capa flotante.

Los recipientes, el tiempo y sobre todo las técnicas y precauciones para la conservación de las muestras dependen de cual sea la sustancia a analizar, por todo ello se recomienda consultar la Guía Metodológica de Análisis Químico, que desarrolla estos aspectos.

5. CONTROL DE CALIDAD EN LABORATORIOS ANALÍTICOS.

5.1 Introducción:

Hay que hacer una serie de reflexiones a propósito del establecimiento de sistemas que aseguren la calidad en los laboratorios que se hayan de encargar de los diferentes análisis químicos a realizar.

Entre los aspectos que deben considerarse en este sentido merece la pena destacar la adopción de sistemas de calidad estandarizados, la utilización de material de referencia certificado, los exámenes de aptitud de los laboratorios y los estudios de colaboración entre laboratorios, por lo que resulta conveniente tratar de expresar más detalladamente lo que ha de suponer el establecimiento de los sistemas de calidad.

5.1.1 El sistema de calidad:

Sin pretender abundar en lo que el concepto de Calidad puede representar en los múltiples contextos en los que se puede utilizar, es conveniente resaltar que, desde el punto de vista químico analítico, la calidad del resultado de un análisis químico se cifra, en última instancia, en la aproximación del resultado al valor exacto, sea o no conocido éste de antemano. Por ello, cualquier Sistema de Calidad que se trate de implantar en un laboratorio ha de tener como objetivo fundamental asegurar que así sea, sin perjuicio de otros beneficios subsidiarios que se pueden obtener

de su implantación. Conviene no olvidar nunca que, por si solo, el establecimiento de sistemas, normativos o no, de gestión, procedimentales, manipulatorios, de media, estadísticos, etc. por parte de un laboratorio no garantiza per se que el objetivo final de exactitud de los resultados analíticos se consiga.

Debemos partir del principio de que, antes de emplear un resultado analítico cualquiera (y no hay que olvidar aquí la posible trascendencia que en lo económico, social, etc. puede tener dicha acción) ha de conocerse su fiabilidad. Para ello es precisa la existencia de una serie de medidas dirigidas a controlar y garantizar la calidad de la información que genera un laboratorio analítico. El conjunto de dichas medidas, que se integran dentro de, y conforman básicamente el Sistema de Calidad de un Laboratorio, tienen como **objetivos básicos** los siguientes:

- 1). Proporcionar información sobre el grado de calidad de los resultados obtenidos.
- 2). Proporcionar al analista criterios fiables para el desarrollo de su trabajo.
- 3). Garantizar a la Gerencia del Laboratorio la calidad del resultado analítico entendido como un producto final que se manufactura.

La filosofía en la que se basan las tendencias actuales en el campo del Control de Calidad es la de la prevención, y parte de la premisa de que los defectos pueden ser evitados mediante la información y el uso de metodologías adecuadas.

5.1.2 El programa de Garantía de Calidad:

El establecimiento de un Sistema de Calidad en cualquier laboratorio comienza a articularse mediante la implantación de un programa de Garantía de Calidad, entendiéndose éste como un conjunto escrito de normas y/o actuaciones que involucra varios aspectos complementarios que deben tener en cuenta no solo el objetivo final de calidad del resultado analítico, sino también otros aspectos de tipo organizativo y de gestión.

Puntos clave del programa de Garantía de Calidad

- ✓ Mantenimiento y entrenamiento adecuado del personal
- ✓ Definición y organización de responsabilidades funcionales y personales
- ✓ Facilidades e instalaciones del laboratorio
- ✓ Sistemas de registro, archivo y presentación de datos y resultados
- ✓ Sistemas de atención al cliente
- ✓ Sistemas de monitorización y evaluación histórica de la calidad
- ✓ Sistemas de corrección de las desviaciones de los estándares de calidad
- ✓ Implementación de sistemas de auditoría interna y externa
- ✓ Uso de métodos escritos y validados
- ✓ Provisión de muestras representativas y de control
- ✓ Uso de muestras replicadas
- ✓ Comparación de muestras replicadas con otros laboratorios
- ✓ Uso de estándares y muestras de control con certificaciones adecuadas
- ✓ Uso de material de calidad
- ✓ Calibración, ajuste y mantenimiento del equipamiento
- ✓ Observación directa del funcionamiento de algunos tests críticos
- ✓ Revisión crítica de los resultados mediante el empleo de procedimientos estadísticos adecuados

La forma de llevar a cabo un programa de Garantía de Calidad puede variar de un laboratorio a otro en función de los recursos y tiempo disponibles, del esfuerzo que se dedique, etc.. Este trabajo puede llegar a verse recompensado con el reconocimiento y acreditación por parte de ciertas

instituciones y con la consecución final de homologaciones como las de la serie ISO 9000, etc., con las ventajas que ello comporta.

Existen no obstante dos formas extremas de entender y llevar a cabo un programa de Garantía de Calidad:

- ✓ Por una parte se puede hablar de un enfoque artesanal basado en el trabajo de personal altamente especializado, con una alta motivación personal en el trabajo y realizado en una atmósfera propicia al esfuerzo.
- ✓ Por otra parte existe un enfoque industrial (o formal) que emplea una aproximación protocolaria a la Calidad, basada en la utilización de métodos estrictos que deben ser seguidos por el analista.

En la práctica, la situación suele ser intermedia y depende de las características del laboratorio:

- ✓ Los laboratorios de investigación tienden al enfoque artesanal, especialmente en proyectos pequeños o muy especializados. En estos casos el coste de un programa de Garantía de Calidad formal puede ser muy superior al beneficio que se obtendría del mismo.
- ✓ En los laboratorios que trabajan con grandes volúmenes de muestras o que realizan análisis rutinarios, el empleo de un programa de Garantía de Calidad no solo implica un aumento de la eficiencia general del laboratorio sino que mejora la imagen externa del mismo, la credibilidad de los resultados y la capacitación del personal.

En la práctica, ambos modelos tienen componentes que deben formar parte de un programa de Garantía de Calidad, tales como la motivación y capacitación del personal, propia del enfoque artesanal, o la existencia de pautas formales de control que implica el enfoque industrial.

La calidad de los datos obtenidos en un laboratorio analítico depende de dos tipos de acciones:

- ✓ Control de Calidad, entendido como el conjunto de actividades dirigidas a proporcionar resultados fiables y satisfactorios
- ✓ Evaluación de la Calidad, entendidas como el conjunto de actividades planificadas con el fin de asegurar el cumplimiento eficaz del programa de Control de Calidad

Por tanto, la Garantía de la Calidad de un laboratorio implica el establecimiento de un programa preciso y minucioso de las actividades del laboratorio que asegure que la información analítica obtenida tenga el nivel de calidad exigido.

5.1.3 Desarrollo de un programa de Garantía de Calidad:

En lo tocante a la realización de los análisis en un laboratorio, el programa de Garantía de Calidad se suele dividir conceptualmente en cuatro apartados:

- a) **Diseño de los procedimientos de laboratorio.** Abarca todos los aspectos relacionados con el desarrollo y elección de métodos analíticos, sistemas de registro y seguimiento de la muestra, procesos de documentación y archivo, formación del personal, etc. Es la infraestructura del proceso analítico. Las actividades que engloba

este apartado normalmente son realizadas por los departamentos de I+D de los laboratorios.

- b) **Utilización de métodos analíticos.** La aplicación de métodos analíticos implica ciertas medidas de control de calidad como son el empleo de muestras de control, la evaluación de blancos, el calibrado de la instrumentación, el análisis estadístico de los resultados, etc.
- c) **Evaluación de la Calidad.** Implica el control del proceso de obtención de datos con el fin de comprobar su calidad.
- d) **Corrección.** El diagnóstico de la Evaluación de la Calidad debe servir para ajustar aquellos aspectos del programa que necesiten ser mejorados o modificados para obtener el nivel de calidad previamente definido.

El primer paso al establecer el programa de Garantía de Calidad es definir claramente los objetivos del mismo y los criterios de Calidad que ello implica. Debe diferenciarse entre el programa global del laboratorio y los programas desarrollados para un tema o proyecto concreto que han de incidir y profundizar necesariamente en aspectos específicos inherentes a los mismos.

Posible índice de un Programa de Garantía de Calidad

- ✓ Título
- ✓ Índice
- ✓ Descripción del proyecto (ámbito al que se aplica, tipo de muestras, tipo de análisis, etc.) y objetivos a cumplir, tanto en lo que respecta a la calidad de los resultados como a otros aspectos de gestión de los mismos
- ✓ Organización del proyecto y definición de responsabilidades y responsables
- ✓ Procedimientos de muestreo
- ✓ Conservación y transporte de las muestras
- ✓ Procedimientos de calibrado instrumental y frecuencia de los mismos. Análisis histórico
- ✓ Metodología analítica
- ✓ Métodos de tratamiento de los datos, validación y expresión de los mismos
- ✓ Métodos de evaluación del control de calidad, tanto internos como por medio de auditorías externas
- ✓ Mantenimientos preventivos
- ✓ Procedimientos estadísticos de rutina utilizados para garantizar la precisión, exactitud y grado de consecución de la calidad
- ✓ Acciones correctivas
- ✓ Redacción de informes de los resultados del seguimiento del control de calidad a la gerencia

Como ampliación del apartado b) mencionado anteriormente se presenta el desarrollo de un Programa de Control de Calidad para las actividades de Toma de Muestra y Análisis Químico en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados.

5.2 Programa de Control de Calidad en la operación de toma de muestras de suelo.

5.2.1 Introducción:

La toma de muestras ambientales para su análisis es un tema complejo 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 ésta sea 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.

Como **objetivos del control de calidad del proceso de muestreo** podemos citar:

- ✓ 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.

5.2.2 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. Los aspectos a controlar son:
 - ✓ **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 adecuado Programa de Formación, y la estricta observancia 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 indicar la información de la misma que debe ser registrada, así como la forma de hacerlo. De esta forma, 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.

5.2.3 Control de Calidad del 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 deber 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 ese mismo punto.
- 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.
- 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 descifrar, o que puedan llevar a confusión. Por ejemplo, las muestras 4ahTBN120 y 4ahTBM120 podrían ser intercambiadas de forma inadvertida.
- 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 más sensibles serán preservados de acuerdo a los protocolos de toma de muestra.
- 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 tomadas a registrar en campo

- ✓ 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 relacionado con la muestra o el proceso de toma de la misma

5.2.4 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 identidad y se evite cualquier pérdida o alteración de la misma. Para ello deben 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

- ✓ 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 relacionado con el proceso de transporte.

5.2.5 Control de calidad del factor humano:

La falta de preparación del personal puede influir de forma decisiva, por lo que todas las 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 calificación 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).

5.2.6 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.

5.2.7 Blancos del proceso de toma de muestras:

El material que constituye 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.

5.2.8 Entrega de las muestras al laboratorio:

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 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.

5.3 Programa de Control de Calidad en la operación de análisis de muestras de suelo.

5.3.1 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 auditoría 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 sean completamente capaces 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.

5.3.2 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.

5.3.3 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

- ✓ El desarrollo y la estricta adherencia 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.

5.3.3.1 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 que se 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 adecúen a la instrumentación, necesidades o requerimientos particulares de calidad.

5.3.3.2 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 porqué 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.

5.3.4 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.

5.3.4.1 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

Habrà 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. Para muestras sólidas la inyección se hace de aproximadamente 3 ppm y por tanto, los analitos cuya concentración este por encima de ésta en la muestra pueden causar interferencias en la determinación de los analitos inyectados.

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 I 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.

➤ **Tipos de blancos**

- **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 retomarse 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.

5.3.4.2 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.

5.3.4.3 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 dada por 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 dodecafluorotriphenilfosfina 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.

5.3.4.4. 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.

5.3.4.5 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

2- 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.

3- Comprobación de columnas (O)

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

4- Extracción / Digestión (I/O)

- Fecha de la extracción/digestión de cada muestra

5- Compuestos sustitutos (O)

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

6- 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

7- Muestra de comprobación (I/O)

- Cantidad inyectada y % de recuperación de cada compuesto inyectado

8- Blancos (I/O)

- Identidad y cantidad de cada componente del blanco

9- 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

10- 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

11- 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

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

13- Límite de Detección (I/O)

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

14- Resultados del método de adiciones estándar (I)

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

16- Límites de detección del instrumento (I)

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

5.3.4.6 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 efectuar las operaciones que en ellos se detallan 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 alíquotas 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.

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 acida de sedimentos, fangos y suelos.

EPA 6010 Espectroscopia de emisión atómica. Plasma acoplado inductivamente.

EPA 7000 Métodos de absorción atómica.

EPA 7061 Arsénico (AA, generador de hidruros).

EPA 7060 Arsénico (AA, técnica de horno).

EPA 7030 Cadmio (AA, técnica de horno).

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).

ISO/CD 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 11047-4 Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 4: Determinación de cobre.

ISO/CD 11047-3 Calidad del suelo. Determinación de metales pesados por espectrometría de absorción atómica con llama y sin llama. Parte 3: Determinación de cromo.

ISO/CD 11047-5 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, Modos 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 DTP A.

II. COMPUESTOS INORGÁNICOS

EPA 9010 Cianuro total y complejoado (colorimetría, manual).

EPA 9012 Cianuro total y complejoado (colorimetría, automático 4V).

EPA 9030 Sulfuros.

EPA 9035 Sulfato (colorimetría, automático, cloranilato).

EPA 9036 Sulfato (colorimetría, azul de metiltimol, AA II).

ISO/CD 11048 Calidad del suelo. Determinación de azufre y compuestos azufrados. Determinación del sulfato soluble en agua y ácido.

ISO/CD 11261 Calidad del suelo. Determinación del nitrógeno total Kjeldahl. Método de dióxido de titanio como catalizador.

ISO/DIS 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 calcico (0,01 mol/l).

NF X31-III Calidad del suelo. Determinación de nitrógeno total (Kjeldahl).

III. COMPUESTOS AROMÁTICOS

EPA 8015 Compuestos orgánicos volátiles no halogenados.

EPA 8020 Compuestos orgánicos aromáticos volátiles.

EPA 8040 Fenoles.

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.

IV. HIDROCARBUROS POLICICLICOS 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.

V. HIDROCARBUROS CLORADOS

EPA 8010 Compuestos orgánicos clorados halogenados.

EPA 8120 Hidrocarburos clorados.

EPA 9020 Compuestos organohalogenados totales (TOX).

EPA 9022 Compuestos organohalogenados totales (TOX) por análisis de activación neutrónica.

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 corofenoles en suelo.

VI. PESTICIDAS

EPA 8080 Pesticidas organoclorados y PCBs.

EPA 8081 Pesticidas organoclorados y PCBs.

EPA 8140 Pesticidas órgano fosforados.

NEN 5734 Suelo: Determinación por cromatografía de gases de la concentración de pesticidas organodorados (OCBs) y policlorobifenilos (PCBs) en suelo.

VII OTROS CONTAMINANTES

ASTMJD5143 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).

NEN 5733 . Suelo: Determinación del contenido en aceite mineral en el suelo por espectrofotometría infrarroja y cromatografía de gases.

ISO/TR 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.

ASTMD2217 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/DIS 10390 Calidad del suelo. Determinación del pH.

ISO/DIS 11260 Calidad del suelo. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico y saturación básica. Método de la disolución de cloruro de bario.

ISO/DIS 11461 Calidad del suelo. Determinación del contenido de agua en suelo en base volumétrica. Método gravimétrico.

ISO/DIS 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/DIS 11276 Calidad del suelo. Determinación del potencial de presión. Método del Tensiómetro.

ISO/CD 11277 Calidad del suelo. Determinación de la distribución del tamaño de partícula en suelos minerales. Método de tamizado y sedimentación.

ISO/DIS 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 pérdida por ignición.

NVN 5756 Determinación de carbono orgánico y total en suelo (en preparación).

NEN 5757 Suelo: Determinación de la concentración de carbonates en suelo. Método volumétrico.

NF X31-102 Calidad del suelo. Determinación de la humedad residual en muestras de suelo para ensayos analíticos.

NFX31-109 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/DIS 10693 Calidad del suelo. Determinación del contenido de carbonates. Método volumétrico.

ISO/DIS 11074 Calidad del suelo. Términos y definiciones en relación a la protección y contaminación del suelo.

ISO/DIS 1146 Calidad del suelo. Acondicionamiento de las muestras para el análisis físico-químico.

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 físico-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 físico-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 físico-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 físico-químico. Secado, molido y tamizado a 2mm.

6.DISCUSIÓN PARA LA SELECCIÓN DE LA NORMATIVA DE REFERENCIA.

6.1. Determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo.

6.2. Determinación del pH en muestras de suelo.

6.3. Determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo.

6.4. Determinación del contenido de arcilla en muestras de suelo.

6.5. Determinación del contenido de metales pesados en muestras de suelo.

6.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD Y DEL PESO SECO EN MUESTRAS DE SUELO.

6.1.1 Introducción:

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 a través de la disolución del suelo o movilizados hasta las aguas subterráneas.

Sin embargo, el método que a continuación se discute se refiere exclusivamente a la determinación puntual del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo. Estos parámetros no pueden considerarse como características descriptivas del suelo ya que su magnitud depende en gran medida de las condiciones meteorológicas bajo las que se ha 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.

6.1.2 Métodos generales para la determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo.

Por convenio, se define el contenido de humedad en base al peso seco como la masa de agua que pierde el suelo cuando éste es sometido a un proceso de secado a 105°C hasta alcanzar el peso constante. De acuerdo a esta definición, el cálculo del contenido de humedad se efectúa a partir de la relación:

$$\%Humedad = \frac{P - P'}{P} \times 100$$

Donde:

P es el peso de la muestra original húmeda de suelo, en g;

P' es el peso de la muestra secada a 105°C, en g.

La determinación del contenido de humedad y del peso seco en muestras de suelo es sin duda alguna, la medida que con más frecuencia se realiza en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados debido a la necesidad de conocer este dato para corregir el contenido de los contaminantes en el suelo. Es valor de este parámetro unificación de criterios en este sentido es fundamental. No obstante, en la actualidad puede considerarse que existe un único protocolo para la medida del contenido de humedad: **el secado a 105°C**. A continuación se describen algunas características generales de este método.

a. Equipo de laboratorio. Esta determinación requiere como equipamiento principal, una estufa con ventilación forzada y capaz de mantener la temperatura a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, junto con otro material habitual en el laboratorio como una balanza analítica o un desecador.

b. Tiempo. Habitualmente, la mayor parte de las muestras de suelo alcanzan un peso constante tras 16-24 h de secado a 105°C aunque algunos tipos de suelo y muestras de mayor volumen, requieren tiempos más largos de secado.

c. Costes. Debido a la simplicidad del método, esta determinación es una de las más económicas.

d. Exactitud e interferencias. A pesar de que tanto la exactitud como la reproducibilidad de este método son buenas pueden producirse, en el proceso de secado, fenómenos capaces de interferir en la determinación que es necesario tener en cuenta:

- ✓ Algunos minerales como el yeso, pierden agua de cristalización a esta temperatura;
- ✓ La descomposición de la materia orgánica puede considerarse despreciable a esta temperatura. Sin embargo, para muestras de suelo en las que el contenido en materia orgánica supera el 10%, el secado hasta pesada constante debe realizarse a 50°C utilizando, si se dispone del instrumental necesario, un sistema de vacío que acelere la operación;
- ✓ Si existen en la muestra de suelo, concentraciones elevadas de compuestos orgánicos volátiles, este método no proporciona un dato fiable del contenido de humedad;
- ✓ La ventilación forzada de la estufa puede causar, si no se controla adecuadamente, la pérdida de las partículas más finas del suelo.

6.1.3 Metodología comparada:

ISO/DIS 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 vocht gehalte aan droge stof van veldvochtige grond» (Suelo. Determinación del contenido de humedad en base al peso seco en suelos húmedos)
NEN 5748	«Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en hetgehalte aan droge stof van luchtdroge grond» (Suelo. Determinación del contenido de humedad y el peso seco en muestras de suelo secadas al aire)

6.1.4 Discusión:

Todos los métodos y normativas publicadas para la determinación del contenido de humedad y el peso seco en muestras de suelo proponen protocolos similares que únicamente se diferencian en aspectos que no resultan críticos para el resultado final de la medida. Por esta razón, la aplicación de cualquiera de los procedimientos podría considerarse como válido aunque ante la existencia de normativa ISO para esta determinación, se recomienda la utilización de la norma publicada por esta institución.

6.1.5 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/DIS 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)
----------------------	--

6.2 DETERMINACIÓN DEL pH EN MUESTRAS DE SUELO.

6.2.1 Introducción:

Uno de los ensayos fundamentales en la investigación de la contaminación del suelo, es la determinación del pH, debido a la gran influencia que este parámetro ejerce sobre la movilidad de los compuestos tóxicos y la capacidad del suelo para retenerlos.

El pH juega un papel decisivo en la especiación de todos aquellos metales que aparecen en el suelo, general o exclusivamente, en forma de aniones. En este grupo de elementos se incluyen: arsénico, boro, molibdeno, antimonio, selenio y telurio. En el caso de los metales pesados cuyas especies en el suelo son únicamente catiónicas, el pH hace ver su influencia de una forma decisiva sobre procesos tan importantes como la formación de hidroxocomplejos, la adsorción sobre partículas sólidas o la precipitación de hidróxidos y carbonatos. Por todo ello, el pH constituye un factor determinante de la movilidad de las sustancias contaminantes en el suelo. Así, pH ácidos aumentan la movilidad de elementos como el aluminio, cobre, hierro, zinc, manganeso, cobalto y boro entre otros, facilitando su pérdida por lixiviación y su asimilación por los vegetales. Por el contrario, pH básicos contribuyen a la movilización del molibdeno y el selenio, elementos que se mantienen prácticamente inmovilizados a pH ácido.

A pesar de que el pH se relaciona siempre con la capacidad de retención de metales pesados por parte del suelo, no debe olvidarse que también el comportamiento de los compuestos orgánicos en este medio está en cierta medida, controlado por este parámetro. Sin embargo, debido a la gran variedad de compuestos orgánicos que como consecuencia de la actividad humana se han incorporado al medio ambiente, resulta prácticamente imposible intentar establecer generalidades a este respecto. La naturaleza de los compuestos orgánicos, por un lado, y el tipo de enlaces involucrados en el proceso de adsorción por otro, son dos de los factores más importantes implicados en la relación pH-movilidad de los compuestos orgánicos. La gran variabilidad tanto del primero como del segundo de los factores impiden una aproximación global a esta problemática. Se ha demostrado que en líneas generales los enlaces hidrófobos dependen en gran medida del pH y que los enlaces de hidrógeno están limitados exclusivamente a las regiones ácidas, pero el comportamiento en el suelo de los compuestos orgánicos en relación a este parámetro debe ser investigado individualmente para cada compuesto o grupo de compuestos.

El pH puede considerarse, en consecuencia, como uno de los parámetros físico-químicos del suelo más relevantes en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados debido a la información que su conocimiento aporta a la interpretación de los resultados de dicha investigación. El riesgo de dispersión, y en consecuencia, la magnitud de la exposición, será función del valor de este parámetro junto con otros, como la materia orgánica, la textura o el contenido en oxihidróxidos de hierro y aluminio.

6.2.2 Métodos generales de determinación del pH en muestras de suelo:

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 de ésta como el pH, medido potenciométricamente, de la suspensión obtenida por agitación del suelo bien con agua, bien con una solución salina. De acuerdo a esta definición, el único método de determinación del pH en el laboratorio consiste en la medida potenciométrica, mientras que en campo se permiten, a pesar de existir pH metros portátiles comerciales, otro tipo de mediciones que proporcionan valores aproximados.

La medida de pH se realiza, como ya se ha indicado, sobre una suspensión de suelo, utilizando para ello un electrodo de vidrio y un electrodo de calomelanos saturado, o un electrodo combinado. Para la preparación de la suspensión de suelo se utilizan habitualmente tres tipos de disoluciones:

- ✓ agua desionizada (pH-H₂O)
- ✓ cloruro calcico, 0,01 mol dm⁻³ (pH-CaCl₂)
- ✓ cloruro potásico, 1 mol dm⁻³ (pH-KCl).

La fase líquida utilizada para la suspensión de las partículas de suelo, influye sobre el equilibrio químico del suelo y por lo tanto sobre la medida del pH. El grado de distorsión a que se somete al

sistema dependerá, como puede pensarse a priori, de la concentración en sales de la fase líquida. Así, se ha demostrado que cuando la medida o se realiza en cloruro calcico, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, el valor del pH es de un orden de 0,5 unidades inferior al pH medido en agua, y cuando la fase líquida es una disolución de cloruro potásico, 1 mol dm^{-3} , la diferencia de pH fluctúa entre 0,5 y 1,5 unidades. Es habitual que la medida de este parámetro se efectúe en cualquiera de estos medios ya que la información proporcionada por cada una de las determinaciones es diferente; cuando el pH se mide en una suspensión preparada en agua destilada, el valor obtenido se considera como pH real, mientras que cuando el medio de suspensión es una solución salina, el dato se considerará como pH potencial. Este hecho se debe a que las soluciones de cloruro potásico y cloruro calcico tienen la capacidad de desplazar de las posiciones de cambio, a los cationes acidificantes como el aluminio o el hierro.

Una segunda variable a tener en cuenta en la medida del pH es la relación suelo/disolución. Tradicionalmente se han empleado tres proporciones diferentes: pasta saturada, 1/2,5 y 1/5. Si bien es la medida en pasta saturada la que proporciona los datos más ajustados a la realidad, no se recomienda su utilización dado el grado de subjetividad que se introduce en la preparación de la pasta. Tanto la proporción 1/2,5 como 1/5 son ampliamente utilizadas. Se ha demostrado que aunque la relación suelo: disolución es importante, no es crítica. A pesar de ello resulta fundamental, en aras de una uniformización de criterios generales, fijar inequívocamente cada una de las variables que pudieran influir en el resultado de la medida. En este mismo sentido, la proporción suelo: disolución puede ser considerada bien como masa/volumen (m/V) bien como volumen/volumen (V/V). Las normativas internacionales más recientes recomiendan, en contraposición al uso más habitual que se ha hecho de la relación m/V, la preparación de la suspensión de suelo en términos de volumen. De esta manera, el procedimiento de determinación del pH puede aplicarse a todo tipo de suelos, mientras que si se utilizara la relación m/V, la cantidad de muestra debería adaptarse para suelos de baja densidad.

Teniendo en cuenta estos criterios se ha optado por el protocolo de determinación del pH y cuya valoración se resume a continuación:

a. Equipo de laboratorio. Para la medida del pH se requiere exclusivamente un potenciómetro, electrodo de vidrio y electrodo de calomelanos, o electrodo combinado, instrumental disponible en cualquier laboratorio. Para medidas de campo existen en el mercado pHmetros portátiles.

b. Tiempo. La medida del pH es rápida aunque alcanzar el equilibrio requiere tiempo. El tiempo de reposo de la suspensión varía según el método, de media hora a todo un día, 2 h es el tiempo de espera más habitual. En el campo, el pH se mide después de 5 o 10 minutos.

c. Costes. La medida del pH es económica.

d. Exactitud e interferencias. La exactitud de la medida del pH es buena aunque, en el proceso de medida pueden producirse interferencias capaces de originar lecturas erróneas del pH.

- ✓ Las muestras con pH muy ácido o muy básico pueden producir lecturas erróneas del pH. En muestras con $\text{pH} > 10$, pueden obtenerse valores incorrectamente bajos y en muestras con $\text{pH} < 1$, valores incorrectamente altos.
- ✓ Las fluctuaciones de temperatura dan lugar a frecuentes errores de medida.

- ✓ Asimismo se producen errores cuando el electrodo se recubre accidentalmente con sustancias de naturaleza oleaginosas. En este caso, el electrodo debe ser lavado exhaustivamente.
- ✓ Durante la medida pueden producirse errores si el electrodo de calomelanos ha sido introducido dentro de la suspensión. Es posible eliminar esta fuente de error dejando decantar totalmente la suspensión y colocando este electrodo en la parte transparente de la disolución. Por el contrario, el electrodo de vidrio debe colocarse dentro de la suspensión para que la lectura sea estable, ya que esta zona está mejor tamponada contra la absorción de CO₂ atmosférico que la fase líquida superior. En el caso de utilizar un electrodo combinado, se recomienda sumergirlo justo por debajo de la suspensión.

6.2.3 metodología comparada:

ISO/DIS 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 muestra suelo)
EPA Method 9045	«Soil pH» (pH del suelo)
AFNOR X 31-103	«Qualité des sols. Mesure du pH (H ₂ O). Methode électrométrique». (Calidad de los suelos. Medida del pH (H ₂ O).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)
pH	«Métodos Oficiales de Análisis». Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1986)

6.2.4 Discusión:

La existencia de un único método aplicable a la determinación del pH en muestras de suelo simplifica enormemente la labor de comparación de los métodos y normativas disponibles. En la Tabla 1 aparecen las singularidades de cada uno de los procedimientos evaluados.

Como puede observarse en la Tabla 1, existen algunas diferencias significativas en los que respecta a las variables consideradas de interés.

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 (de acuerdo al procedimiento de acondicionamiento de las muestras de suelo para el análisis físico químico que aparece descrito en el Anexo III). 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 sulfuras (p-ej. suelos de marismas y algunas pizarras), en las que el secado puede hacer disminuir el pH considerablemente.

Tabla 1: comparación de las variables de la determinación del pH en muestras de suelo.

Método	Muestra de análisis	Relación suelo:disolución	Naturaleza de la disolución	Tiempo	
				agitación	decantación
ISO/DIS 10390	<2mm secado al aire	1:5 (V/V)	H2O (pH-H2O) KCl1M(pH.KCl) CaCl20,01M(pH-	5 min	2 h < x < 24 h
NEN 5750	<2mm secado al aire	1:5 (V/V)	H2O (pH-H2O) KCl1M(pH-KCl) CaCl2 0,01 M (pH-CaCl2)	5 min	2 h < x < 24 h
EPA 9045	suelo húmedo	1:1 (mAO ^o)	H2O (pH-H2O)	30 min	1h
		1:2 (m/V)'	CaCl2 0,01 M (pH-CaCl3)		
AFNORX 31-103	<2mm secado al aire	1:2,5 (m/V)	H2P pH-H2O	60 min	30 min dos veces
AFNORX 31-104	<2mm secado al aire	1 :2,5 (m/V)	KCl 1M(pH-H2O)	60 min	30 min dos veces
Métodos Oficiales de Análisis	suelo húmedo	1 :2,5 (nW)	H2O (pH-H2O) KC10.1 M (pH-KCl)	-	-

Como ya se ha indicado, 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 las 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 calcico $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ 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.

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.

Actualmente existe ya una norma ISO, la ISO/DIS 10390, relativa a la determinación del pH en muestras de suelo. Aplicando el criterio que ha prevalecido para la mayor parte de los parámetros considerados en esta guía metodológica, ha sido esta norma que describe los procedimientos para la medida del pH- H_2O , pH-KCl y pH- CaCl_2 en suspensiones 1:5 (V/V) la seleccionada como norma de referencia.

6.2.5 Normativa de referencia:

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

ISO/DIS 10390	«Soil quality - Determination of pH» (Calidad del suelo. Determinación del pH)
----------------------	---

6.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN MUESTRAS DE SUELO.

6.3.1 Introducción:

La materia orgánica desempeña un importante papel en la retención de los cationes en el suelo debido a su contribución a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y a su capacidad para complejar 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, constituyen un grupo de superficies sólidas de gran relevancia en los mecanismos de adsorción y complejación que tienen lugar en el suelo.

La estructura polimérica de estos compuestos se caracteriza por la presencia de grupos funcionales variados, entre ellos fenólicos y carboxílicos, de naturaleza de moderada a débilmente ácida dependiente del grado de disociación (función del pH). La carga superficial de los componentes de la materia orgánica es negativa y variable, de tal forma que su capacidad de adsorción aumenta fuertemente al incrementarse el pH.

Los enlaces entre metales pesados y materia orgánica pueden considerarse como un intercambio entre protones y cationes metálicos. Sin embargo, el alto grado de selectividad

sugiere una coordinación directa mediante la formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes. En general se puede afirmar que mientras los cationes monovalentes se unen fundamentalmente por simple intercambio catiónico mediante la formación de enlaces iónicos con los grupos ácidos de la materia orgánica, los cationes divalentes y trivalentes pueden formar enlaces covalentes (quelatos).

La desorción de metales de la materia orgánica de los suelos no es un proceso suficientemente conocido. Los datos cinéticos de que se dispone parecen indicar que aquellos metales que se adsorben más fuertemente a la materia orgánica (p.ej. Cu^+ , Ni^+ , Pb^+), son los adsorbidos más rápidamente y los desorbidos a menor velocidad. Por tanto es de esperar que los complejos de esfera interna entre ligandos orgánicos y metales pesados con gran afinidad por ellos, que implican unas mayores energías de adsorción, requieran así mismo unas mayores energías de desorción.

Diversos autores han apuntado que los minerales de la arcilla y la materia orgánica funcionan más como una unidad que como entidades separadas en el suelo. En tal caso, la relativa contribución de las superficies orgánicas e inorgánicas al proceso de adsorción dependerá de la mayor o menor extensión en que los minerales de la arcilla se vean recubiertos por las superficies orgánicas, e incluso por las fases amorfas de los oxihidróxidos metálicos.

En la práctica la materia orgánica es uno de los parámetros descriptivos del suelo que, junto con el pH, la fracción de partículas menores de $2\ \mu\text{m}$, el contenido en oxihidróxidos de hierro, y aluminio y el potencial redox, se considera de mayor interés en la interpretación de los resultados analíticos.

La materia orgánica es uno de los factores determinantes de la movilidad de los contaminantes en el suelo, y en especial de los metales pesados. En este proceso de interpretación, este parámetro se utiliza básicamente a dos niveles dentro de la investigación:

a. Investigación exploratoria.

En esta fase, el objetivo final es la confirmación de la existencia de contaminación, es decir, se persigue comprobar si las concentraciones de contaminantes en el suelo superan los denominados valores de referencia. Los niveles superiores al de referencia confirman la existencia de aportes antrópicos sobre el suelo. El conocimiento del contenido de materia orgánica permitirá el cálculo de un valor de referencia más ajustado a las condiciones locales del emplazamiento en estudio. Este es el caso, a modo de ejemplo, del plomo para el que:

$$A_{\text{pb}} = 5 + 4,4 \text{ M.O}$$

Donde:

A_{pb} es el valor de referencia para el plomo (en mg/kg);

M.O. es el contenido de materia orgánica (en %).

b. Investigación detallada.

El conocimiento del contenido en materia orgánica del suelo proporcionan información valiosa tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. Existen expresiones "empíricas que relacionan, entre otras variables, el contenido de materia orgánica con la disponibilidad de los contaminantes para las plantas. El consumo de cultivos contaminados constituye una de las vías más importantes dentro de análisis de riesgos, por lo que la materia orgánica se presenta en este caso como un dato de especial relevancia.

6.3.2 Métodos generales para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo.

El contenido de materia orgánica en muestras de suelo puede ser determinado por aplicación de dos tipos de metodologías:

- a) **Pérdida por calcinación.** El contenido de materia orgánica se calcula a través de la pérdida de peso que experimenta la muestra de suelo cuando ésta es sometida a una temperatura a la que la materia orgánica se calcina.
- b) **A partir del contenido de carbono orgánico total.** Permite la determinación por oxidación del contenido de carbono orgánico total. Este parámetro puede transformarse en el contenido de materia orgánica por aplicación de un factor de corrección. Estos métodos pueden agruparse a su vez en dos categorías:
 - **Métodos por vía seca,** basados en la medida del CO₂ desprendido en un proceso de combustión.
 - **Métodos por vía húmeda,** basados en la oxidación parcial del carbono orgánico con un agente oxidante.

a). Determinación del contenido de materia orgánica por pérdida por calcinación

a. Principio.

La materia orgánica se calcula a través de la pérdida de peso que sufren las muestras de suelo cuando se someten a temperaturas que varían entre 400°C y 950°C. Para conocer el contenido de materia orgánica, puesto que a estas temperaturas se producen pérdidas por calcinación de otra naturaleza, será necesario corregir el resultado obtenido de esta manera, mediante la aplicación de factores de corrección que consideren por un lado, la pérdida del agua asociada a las partículas minerales, y por otro lado, la pérdida de agua enlazada al hierro libre (cuando el contenido de este elemento supere más del 5% del peso total de la muestra). Cuando la calcinación se realice a temperaturas elevadas, será necesario aplicar un factor de corrección adicional que considere la pérdida de carbonatos.

b. Material.

El material exigido para la realización de este ensayo se encuentra dentro del material básico habitualmente disponible en cualquier laboratorio en el que se analicen muestras de suelo (mufla, balanza analítica y desecador).

c. Tiempo.

El tiempo de calcinación varía habitualmente entre 1 y 4 horas. El factor limitante del tamaño de las series será el tamaño de la mufla que en general suele ser de poca capacidad.

d. Costes.

La aplicación de este método implica costes bajos.

e Exactitud e interferencias.

El grado de exactitud que se alcance en la medida del contenido de materia orgánica por aplicación de este método dependerá básicamente de dos factores: la calidad de los factores de corrección y la composición de la muestra.

Los factores de corrección reales dependen del tamaño de partícula, de la composición mineralógica y de la temperatura. Estos factores se determinan empíricamente por lo que la aplicación generalizada de factores constantes conduce a la introducción de importantes errores. En general, la exactitud disminuye a medida que aumenta el contenido en arcilla y disminuye el contenido en materia orgánica. A temperaturas bajas (400-500°C) la exactitud es mayor ya que

los factores son menores al no ser necesaria la corrección para el contenido en carbonato calcico. En consecuencia, en suelos calcáreos la exactitud será menor que en suelos no calcáreos. En suelos con altos contenidos en sulfuras debe además tenerse en cuenta la pérdida de peso por transformación de los sulfuras de hierro en óxidos de hierro debido a la volatilización del sulfuro. Otros compuestos inorgánicos pueden asimismo oxidarse originando ligeras pérdidas de masa (por ejemplo, oxidación de FeCO_3 a Fe_2O_3).

f. Ventajas.

El procedimiento de calcinación es simple y fácilmente adaptable al trabajo de rutina, siempre y cuando la naturaleza del suelo a analizar sea conocida y no requiera de la aplicación de factores de corrección. Sin embargo, debido a que éste no suele ser el caso, su utilización rutinaria queda restringida a aquellas situaciones en las que sólo se requiera del conocimiento aproximado del contenido de materia orgánica.

g. Limitaciones.

El método descrito requiere el conocimiento de la composición de la muestra (contenido de arcilla, de hierro libre, y en ocasiones de carbonatos o sulfuros) y de los factores de corrección. Su aplicación a suelos arcillosos o con alto contenido en hierro (>5%) exige la aplicación de factores de corrección aunque la corrección para carbonatos dependerá de la temperatura..

En suelos arenosos y con contenidos en materia orgánica muy altos no se necesitará en general, ninguna corrección.

TABLA 2: Valoración general de los métodos de determinación de la materia orgánica en muestras de suelo. (Ver aparte)

b). Determinación del contenido de la materia orgánica a partir del contenido de carbono orgánico total

Este grupo de métodos permite el cálculo del contenido de materia orgánica partiendo del conocimiento del contenido en la muestra de carbono orgánico total. Para este cálculo se acepta que el carbono orgánico constituye el 58% de la materia orgánica y en consecuencia, el contenido de carbono habrá de multiplicarse por un factor de 1,72 para obtener el contenido de materia orgánica.

Como ya se ha indicado anteriormente, el contenido en carbono orgánico total puede determinarse por aplicación de dos tipos de métodos:

- **Métodos por vía seca:**

a. Principio.

El carbono orgánico contenido en la muestra se transforma por calentamiento a temperaturas de calcinación en CO_2 que es posteriormente recogido en una disolución de hidróxido sódico que como consecuencia de este proceso se carbonata. La destrucción de la materia orgánica es completa por lo que este método se incluye dentro de los llamados de «*carbono elemental*». En caso de existir en la muestra otros compuestos volátiles, estos deberán ser atrapados antes de alcanzar la disolución de hidróxido sódico. Igualmente, la presencia de carbonatos podría distorsionar la medida por lo que éstos deberán ser eliminados con anterioridad a la calcinación de la muestra. En caso de no ser eliminados, será necesario la

aplicación de un factor de corrección. La concentración de CO₂ puede determinarse gravimétricamente, coulombimétricamente o volumétricamente.

b. Material.

Esta metodología requiere un horno de características especiales, comúnmente denominado horno de carbono elemental, para llevar a cabo la calcinación de las muestras. Adicionalmente, para la determinación gravimétrica se necesita una balanza analítica, para la determinación coulombimétrica un analizador específico (Carmhomat) que registra el cambio de conductividad de la solución y para la volumetría, una bureta de gases.

c. Tiempo.

Con el equipamiento disponible en la actualidad, el tiempo de análisis es reducido.

d. Costes.

El equipo requerido para este tipo de análisis suponen un coste elevado de adquisición por lo que su uso no está generalizado.

e. Exactitud.

Este método presenta una buena exactitud lo que lo convierte en un método de referencia adecuado para la validación de aquellos métodos que no permiten la digestión total de la materia orgánica.

f. Ventajas.

Esta metodología presenta la importante ventaja de exigir muy poca preparación de la muestra. Además produce la digestión total y no ve interferida la determinación por otras sustancias oxidables o reducibles como ocurre en los métodos de vía húmeda. En la actualidad existen autoanalizadores de carbono que a pesar del elevado coste inicial de adquisición, son recomendables para aquellos laboratorios que procesan un número elevado de muestras. Además de carbono, estos autoanalizadores son capaces de determinar nitrógeno y azufre, en escasos minutos y de forma automática.

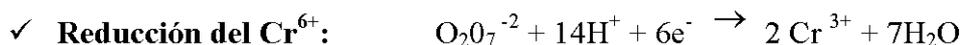
g. Limitaciones.

El coste de adquisición es elevado y en ocasiones, la puesta a punto del método es complicada.

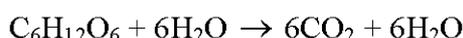
• Métodos por vía húmeda:

a. Principio.

El carbono orgánico es oxidado con dicromato o permanganato valorándose posteriormente el exceso de oxidante con una sal ferrosa. A continuación se indican las reacciones que fundamentan este método:



✓ **Oxidación de la materia orgánica:** Se considera que la materia orgánica se comporta como un hidrato de carbono (p.ej. glucosa):



✓ **Valoración del exceso de oxidante con una sal ferrosa.**



Existen dentro de este grupo de métodos tres variantes que son en general las más aplicadas:

- ✓ Dicromato-ácido sulfúrico con calentamiento
- ✓ Dicromato-ácido sulfúrico sin calentamiento
- ✓ Permanganato con calentamiento.

b. Material.

Esta determinación limita el instrumental necesario a material de vidrio, un baño termostático de agua y un aparato de valoración (automático para mayor comodidad, pero con posibilidad de llevar a cabo la valoración de forma manual).

c. Tiempo.

El tiempo de digestión oscila entre 0.5 y 1 h. Esta circunstancia unida al hecho de que no requiere un equipo especial como ocurría en los métodos por vía seca, permite trabajar con grandes series de muestras.

d. Costes.

Los costes derivados de la aplicación de este tipo de métodos son bajos.

e. Exactitud.

La presencia de compuestos oxidables como Fe(II), FeS₂ o Cl⁻, puede conducir a la obtención de concentraciones de carbono orgánico erróneamente elevadas. En muestras con contenidos elevados de compuestos reducibles como el MnO₂, pueden medirse por el contrario, concentraciones erróneamente bajas de este parámetro. Otro aspecto que influye en la exactitud del método son los factores de corrección aplicados. El factor de Van Bemmelen utilizado para transformar los datos de carbono orgánico en datos de materia orgánica es criticable por lo que para trabajos de precisión, este factor debería ser determinado en cada caso. Sin embargo, ante la imposibilidad práctica de calcular la proporción de carbono en la materia orgánica para cada situación, muchos laboratorios optan por expresar el resultado en proporción de carbono y no de materia orgánica.

f. Ventajas.

Estos métodos son adecuados para el trabajo de rutina y no requieren un instrumental costoso.

g. Limitaciones.

El viraje puede suponer un problema cuando en la valoración se emplean indicadores químicos. Cuando el punto final se determina potenciométricamente, el problema desaparece. Estos métodos no consiguen la oxidación total de la materia orgánica, siendo el porcentaje de oxidación función del método concreto empleado. El factor que se utilice para corregir este efecto deberá ser, en consecuencia, cuidadosamente elegido.

6.3.3. Metodología comparada:

NEN 5754	«Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond uolgens de gloeiuerliesmethode» (Suelo. Determinación del contenido de materia orgánica en suelo según el
-----------------	--

	método de pérdida por calcinación)
AFNORX 31-109:	« <i>Qualité des sols. Détermination du carbone organique par oxydation sulfochromique</i> » (Calidad de los suelos. Determinación del carbono orgánico por oxidación sulfocrónica)
Carbono orgánico oxidable.	« <i>Métodos oficiales de análisis</i> ». Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1986)
Determinación de la materia orgánica.	« <i>Técnicas y experimentos en edafología</i> ». Jaime Porta Casanellas

6.3.4 Discusión:

En la Tabla 3 se resumen las peculiaridades más importantes de los métodos y normativas comparadas.

Método	Principio	T(°C) oxidación	Tiempo oxidación	Determinación	Factores de corrección
NEN 5754	calcinación	550 °C	3h.	gravimétrica	fracción < 2m = 0,7 Fe ₂ O ₃ (> 5%) = 0.12
AFNORX31-109	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 recopilada en la Tabla 3, los métodos más habituales para la determinación del contenido de materia orgánica en muestras de suelo, son los que hemos denominado 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/DIS 10694. Soil Quality. Determination of organic and total carbón after dry combustión).

En algunos laboratorios 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. Esos laboratorios, 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:

$$W_{mo} = W_{pc} - 0.7 \times p(<2\mu m) - 0.12 \times p(Fe_2O_3)$$

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);

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

$p(Fe_2 O_3)$ es el contenido del hierro libre expresado como $Fe_2 O_3$, 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 $2 \mu m$. Este factor es depende de la composición mineralógica de la fracción arcillosa y será por lo tanto, un parámetro variable.

6.3.5 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. (1986)

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

Método	Grado de oxidación	Coste	Ventajas	Limitaciones	Interferencias
Pérdida por calcinación	Total	Bajo	<ul style="list-style-type: none"> - Instrumental sencillo - Aplicación simple - Adaptable al trabajo rutinario 	<ul style="list-style-type: none"> - Se requiere el conocimiento de: <ul style="list-style-type: none"> * factores de corrección * composición de la muestra (arcilla, hierro libre, y a veces carbonatas) 	<ul style="list-style-type: none"> - Agua asociada a los minerales arcillosos - Agua asociada al hierro libre - A temperaturas altas (>600°C) pérdida de carbonatos
Carbono orgánico	vía seca	Total	<ul style="list-style-type: none"> - Poca preparación de la muestra - - Rapidez - Ausencia de interferencias por otros compuestos oxidables o reducibles 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste elevado del equipo - Aplicación relativamente complicada 	<ul style="list-style-type: none"> - Suelos con CaCO₃
	vía húmeda	Parcial (casi total)	Bajo	<ul style="list-style-type: none"> - Instrumental sencillo - Aplicación simple - Adaptable al trabajo rutinario 	<ul style="list-style-type: none"> - Interferencias relativamente importantes - Factor de corrección de validez criticable - Cuando la valoración es manual, el viraje puede no ser nítido

CALIDAD DEL SUELO

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

1. TEMA.

En este apartado se describe la toma de muestras de suelo para la posterior determinación de los compuestos volátiles presentes, considerando como toma de muestras:

1. Proceso de muestreo.
2. Envasado.
3. Conservación de las muestras.

El objetivo finalista consiste en preservar la integridad química de la muestra de suelo desde el momento de su extracción en su hábitat natural, hasta que es sometida al protocolo de preparación para su análisis en el Laboratorio.

2. ÁMBITO DE APLICACIÓN.

Se incluyen dentro de la categoría de componentes volátiles a los orgánicos, al mercurio metálico y a algunos organomercuriales y organoarseniales. Se consideran volátiles a todos aquellos que tienen un punto de ebullición inferior a 300 °C, a una presión de 101 kPa, es decir, en condiciones atmosféricas habituales (a nivel del mar). La Tabla 1, nos muestra un conjunto de compuestos volátiles orgánicos (COV, VOC's en Inglés).

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

<i>Triclorometano</i>	24.9	67	-64
<i>Hexano</i>	18.2	69	-95
<i>1,1,1-Tricloroetano</i>	13.3	74	-31
<i>Tetraclorometano</i>	12.0	77	-23
<i>Benceno</i>	10.6	80	6
<i>1,2-Dicloroetano</i>	9.4	84	-35
<i>2-Metil hexano</i>	7.4	90	-118
<i>3-Metil hexano</i>	6.8	92	-119
<i>Heptano</i>	4.9	98	-91
<i>Tolueno</i>	3.5	111	-95
<i>1,1,2-Tricloroetano</i>	3.1	113	-37
<i>3-Metil heptano</i>	2.4	115	-121
<i>2-Metil heptano</i>	2.5	118	-110
<i>Octano</i>	1.5	125	-57
<i>Clorobenceno</i>	1.2	132	-45
<i>Etilbenceno</i>	1.13	136	-95
<i>p-Xileno</i>	1.08	138	13
<i>m-Xileno</i>	1.05	139	-48
<i>o-Xileno</i>	0.93	144	-25
<i>Nonano</i>	0.75	151	-54
<i>1,3,5-Trimetil benceno</i>	0.47	165	-45
<i>1,2,4-Trimetil benceno</i>	0.35	170	-44
<i>Decano</i>	0.24	174	-30
<i>2-Clorofenol</i>	0.40	175	7
<i>1,2,3-Trimetil benceno</i>	0.56	176	-26
Compuesto	Temperatura a 0.13 kPa de Presión de Vapor	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
<i>Benzaldehído</i>	26	178	-56
<i>Fenol</i>	40	182	41
<i>Butil benceno</i>	23	183	88
<i>Undecano</i>	33	195	-26
<i>2,4-Diclorofenol</i>	53	206	45
<i>Naftaleno</i>	53	211	80
<i>3-Clorofenol</i>	44	213	33
<i>Dodecano</i>	48	216	-10
<i>2,6-Diclorofenol</i>	60	219	68
<i>4-Clorofenol</i>	50	220	42
<i>Tridecano</i>	59	243	-6
<i>Tetradecano</i>	76	253	6
<i>Pentadecano</i>	92	270	10
<i>2-Clorobifenilo</i>	89	274	34
<i>Hexadecano</i>	105	287	19
<i>4-Clorobifenilo</i>	96	291	76
<i>Heptadecano</i>	115	303	23
<i>Octadecano</i>	120	305	28
<i>Nonadecano</i>	133	330	32
<i>Antraceno</i>	145	340	218
<i>Fenantreno</i>	118	340	100

En esta Tabla, aparecen como grupo:

- # Hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y naftaleno.
- # Hidrocarburos alifáticos y aromáticos clorados.
- # Hidrocarburos alifáticos que aparecen habitualmente en la gasolina (C6 a C12).
- # 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, aceite o mezclas complejas de sustancias) la toma de muestras deberá llevarse según este procedimiento, que pasaremos a describir en los apartados siguientes.

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 realizarse el análisis no debe demorarse innecesariamente con el fin de evitar las pérdidas por evaporación.

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.

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 (COV's ó COV's), 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 siempre utilizarse instrumental de acero inoxidable debido a que todos los materiales poliméricos adsorben compuestos orgánicos volátiles en algún grado. Se permite el uso, entre estos

materiales, de PVC (policloruro de vinilo) siempre que el tiempo de contacto entre la muestra y el instrumental se reduzca al mínimo.

b. Tipo del 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 en la selección del instrumental de muestreo. Cuando se requieran precisiones y exactitudes máximas, deben utilizarse instrumentos que permitan la extracción del 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 proporcionan muestras muy alteradas permitiendo su exposición a la atmósfera deben utilizarse exclusivamente cuando se toleran precisiones y exactitudes más 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 (límite de concentración que se define como contaminación apreciable), 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 posterior envasado de la muestra, sino que permite la conservación de ésta en la camisa 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 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 revestido 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 diseñados 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 bajar las temperaturas de las muestras de suelo hasta niveles comprendidos entre 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 24h, a -18°C o a una temperatura inferior.

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 orgánicos 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 producir, además, el desprendimiento del sello del tapón del recipiente de envasado.

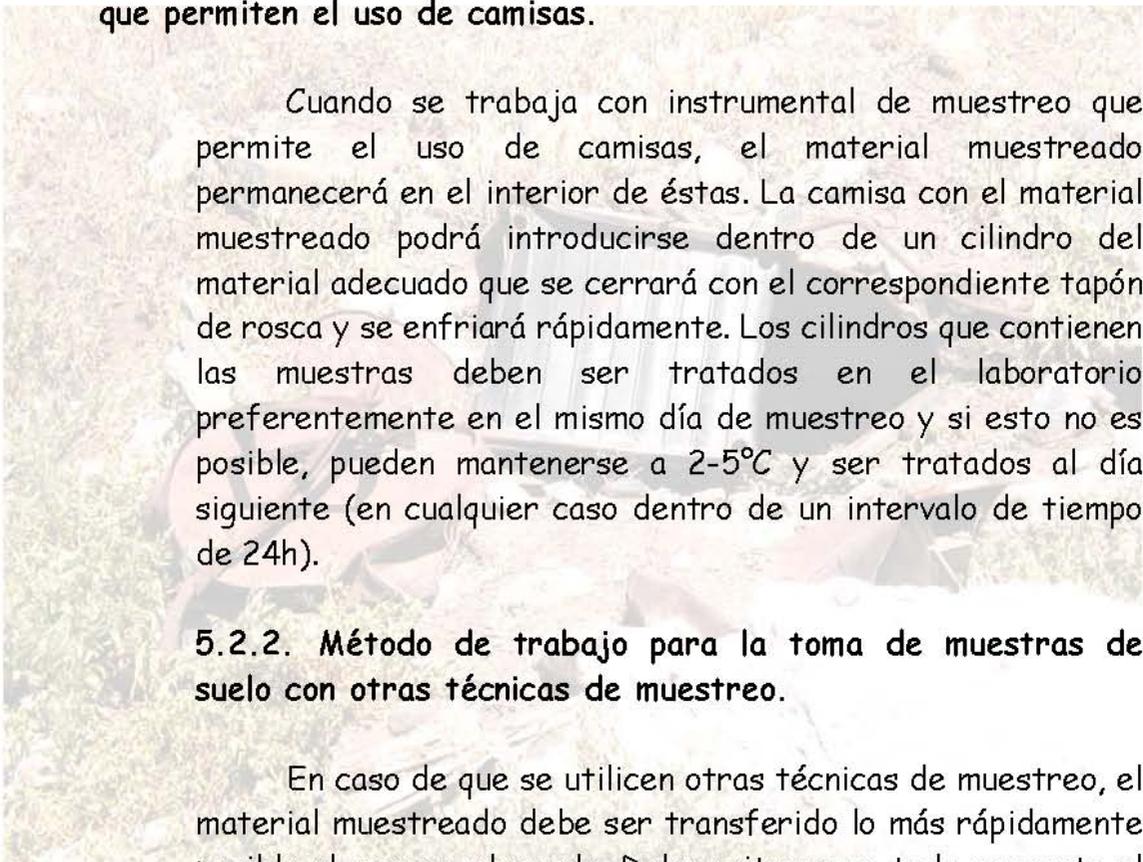
5. MÉTODO DE TRABAJO.

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. 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 con las "más sucias" para prevenir contaminaciones cruzadas 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 rápidamente. Los cilindros que contienen las muestras deben ser tratados en el laboratorio preferentemente en el mismo día de 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 24h).

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 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 el día siguiente (en cualquier caso en un intervalo de tiempo de 24h).

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.

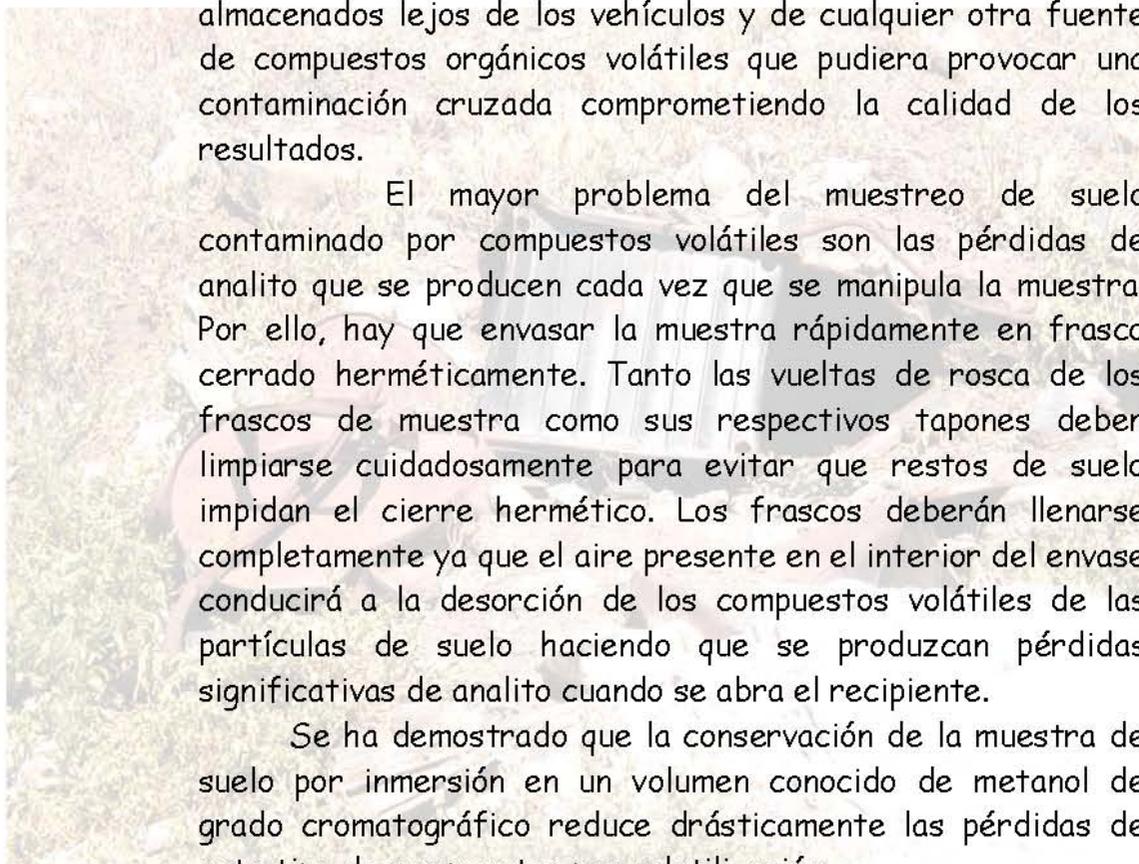
5.3. Envasado y conservación en campo.

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 rápidamente en 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 produzcan pérdidas significativas de analito cuando se abra el recipiente.

Se ha demostrado que la conservación de la muestra 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 el recipiente adecuado, éstos deben mantenerse en la oscuridad y a temperaturas reducidas (2-5°C). Debe evitarse abrir los frascos inmediatamente. Se recomienda ajustar de nuevo las tapas de los envases tras quince minutos de haber mantenido la muestra enfriando. Las muestras de naturaleza peligrosa deben etiquetarse y manipularse adecuadamente en cumplimiento de la normativa vigente.



6. INFORME.

Indicar en el informe:

- a. El método de muestreo utilizado. Indicar las razones por las que no se ha 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 muestras.
- d. Todas las manipulaciones realizadas y que pueden tener influencia en el resultado del muestreo.
- e. El tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis (llegada al laboratorio)
- f. Todos los pormenores que hayan tenido lugar durante el muestreo.

