

Preparación de las rectas de calibrado

Para la determinación de los metales pesados en sedimentos, la metodología que se sigue para la construcción de las rectas de calibrado es similar que para las aguas (ver apartado 3.1.2.11), con la única diferencia de en este caso las concentraciones de los patrones son diferentes y que están comprendidas entre: 1-10 $\mu\text{g/l}$ para el Sb; 5-50 $\mu\text{g/l}$ para el As; 0.1-2 $\mu\text{g/l}$ para el Cd; 10-200 $\mu\text{g/l}$ para el Cu; 10-1000 $\mu\text{g/l}$ para el Cr; 0.2-5 $\mu\text{g/l}$ para el Hg; 10-100 $\mu\text{g/l}$ para el Ni; 10-100 $\mu\text{g/l}$ para el Pb y 20-500 $\mu\text{g/l}$ para el Zn. Todas las soluciones patrón, muestras y el blanco se preparan con agua Milli-Q y $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (3:1) al 2% y con Rh en una concentración de 10 ppb, éste actúa como patrón interno y corrige posibles interferencias químicas y físicas (USEPA, 1994).

4.1.5 Análisis de metales pesados en la materia en suspensión

La determinación de la materia en suspensión se ha realizado siguiendo un proceso de filtración y posterior secado de los filtros con la materia retenida en ellos durante 24 horas a 60°C. Seguidamente se determina el peso total y por diferencia de peso se obtiene la cantidad de la materia en suspensión la misma se considera para realizar los cálculos de la concentración de los metales pesados. La metodología de digestión es la misma que se ha utilizado para el análisis de metales en sedimentos. Asimismo se ha llevado a cabo la digestión de filtros de celulosa (Whatman) para preparar el blanco, con el objetivo de restar posibles impurezas de metales que pueda contener el filtro.

Preparación de las rectas de calibrado

La construcción de las rectas de calibrado para la determinación de metales pesados en la materia en suspensión es similar al procedimiento descrito para los sedimentos, con la única diferencia que cambian las concentraciones de las disoluciones patrón en este caso fluctúan entre: 1-10 $\mu\text{g/l}$ para el Sb; 5-50 $\mu\text{g/l}$ para el As; 0.1-2 $\mu\text{g/l}$ para el Cd; 20-500 $\mu\text{g/l}$ para el Cu; 10-500 $\mu\text{g/l}$ para el Cr; 0.2-5 $\mu\text{g/l}$ para el Hg; 50-200 $\mu\text{g/l}$ para el Ni; 20-200 $\mu\text{g/l}$ para el Pb y 20-500 $\mu\text{g/l}$ para el Zn. Todas las soluciones patrón, muestras y el blanco se preparan con agua Milli-Q y $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (3:1) al 2% y con Rh en una concentración de 10 ppb.

4.1.6 Tratamiento estadístico de los datos

En lo que respecta al tratamiento estadístico de los datos en los sedimentos, al igual que en las aguas, se ha realizado con los programas SPSS 8.0 (Middlesex UB7 OLJ) y STATGRAPHICS 7.0 (Rockville MD) y se han desarrollado los mismos parámetros que se indican en el **apartado 3.1.3**.

4.1.7 Validación del método analítico

La validación de un método es de aplicación a todos los métodos analíticos de desarrollo interno del laboratorio y a los métodos normalizados a los que se haya incorporado alguna modificación o mejora, a lo largo de las etapas del proceso de ensayo. Este procedimiento de validación es fundamental cuando se desarrolla un método completamente nuevo, mediante procedimientos aceptables de investigación (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

En este apartado se estudian la fiabilidad del método analítico basándonos en criterios de precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación (**apartado 4.1.4**).

4.1.7.1 Límite de detección y cuantificación

Los límites de detección y cuantificación son parámetros que determinan la capacidad de análisis de un método analítico en unas condiciones de mayor sensibilidad que permite el sistema informático. El límite de detección es la mínima concentración de analito en una muestra que se puede detectar en un proceso de análisis con un nivel aceptable de confianza, pero no necesariamente cuantificada (Katerman, 1981; Long y Winefordner, 1983; Shah *et al.*, 1992; Alcalde *et al.*, 1997, 1999). El límite de cuantificación es la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión.

Para el estudio de los límites de detección y cuantificación las rectas de calibrado se preparan siguiendo el mismo procedimiento del apartado 4.1.4. Con disoluciones patrón que oscila entre: 0.1-5 $\mu\text{g/l}$ para el Sb; 0.1-5 $\mu\text{g/l}$ para el As; 0.01-2 $\mu\text{g/l}$ para el Cd; 0.1-5 $\mu\text{g/l}$ para el Cu; 0.1-10 $\mu\text{g/l}$ para el Cr; 0.1-2 $\mu\text{g/l}$ para el Hg; 0.1-10 $\mu\text{g/l}$ para el

Ni; 0.1-5 ? g/l para el Pb y 0.1-10 ? g/l para el Zn ? g/l. Todas las soluciones patrón y las muestras se preparan con agua Milli-Q y HNO₃-HCl (3:1) al 2%, y el blanco con HNO₃ al 1%. Tras analizar las disoluciones patrón, el cálculo posterior del límite de detección se determina mediante el análisis cuantitativo y repetitivo de siete blancos como si se tratase de una muestra de sedimento.

El límite de detección (LD) se calcula con los resultados obtenidos, a partir de la fórmula de la IUPAC (Long y Winefordner, 1983; Knoll, 1985; Date y Gray, 1989):

$$LD = \bar{X}_{n=7} + 3 \cdot S_{n-1} \quad (4.1)$$

Donde:

$\bar{X}_{n=7}$ = Concentración media.

S_{n-1} = Desviación estándar de las concentraciones.

El límite de cuantificación (LC) se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación (American Chemical Society, 1980; Jarvis *et al.*, 1992):

$$LC = \bar{X}_{n=7} + 10 \cdot S_{n-1} \quad (4.2)$$

En la **tabla 4.1** se representan los valores de los límites de detección y cuantificación para los nueve metales pesados en estudio. Igualmente en la columna cuarta se dan los resultados obtenidos por la firma que fábrica el equipo ICP-MS con que se trabajo en nuestro laboratorio (Perkin Elmer). Por otro lado, estos parámetros se representan gráficamente en la **figura 25**.

Tabla 4.1: Límites de detección y cuantificación en sedimentos

Elementos	$X_{n=7}$ (? g/l)	S_{n-1}	LD (? g/l) s/pe	LD (? g/l)	LC (? g/l)
Antimonio	0.0030	0.0010	0.003	0.006	0.009
Arsénico	0.0050	0.0010	0.005	0.008	0.014
Cadmio	0.0008	0.0001	0.001	0.001	0.002
Cobre	0.0620	0.0080	0.050	0.086	0.142

Cromo	0.0280	0.0030	0.050	0.037	0.058
Mercurio	0.0190	0.0030	-	0.027	0.048
Níquel	0.0350	0.0050	0.050	0.050	0.085
Plomo	0.0200	0.0020	0.005	0.026	0.040
Zinc	0.2430	0.0250	0.050	0.300	0.500

s/pe = según Perkin Elmer

Como puede observarse en la **figura 25**, los valores de los límites de detección y cuantificación presentan concentraciones inferiores a 0.100 µg/l para todos los elementos. Los mejores límites de detección y cuantificación los presenta el Cd con valores de 0.001 y 0.002 µg/l respectivamente. Por el contrario, los límites de detección y cuantificación más elevados se hallan para el Cu de 0.086 y 0.142 µg/l, y para el Zn de 0.300 y 0.500 µg/l respectivamente. Para estos dos metales es difícil alcanzar niveles más bajos debido a la presencia de impurezas de estos dos elementos en los ácidos utilizados aún siendo de calidad ICP, incluso el mismo agua Milli-Q contiene en cierta cantidad estos elementos, por tanto, eran de previsible estos resultados.

A partir de los límites de detección establecidos por Perkin Elmer, se puede indicar que los resultados hallados, en nuestro caso, son satisfactorios para la mayoría de los metales pesados, para algunos elementos se obtienen valores iguales (Cd, Ni) y para incluso otros inferiores (Cr).

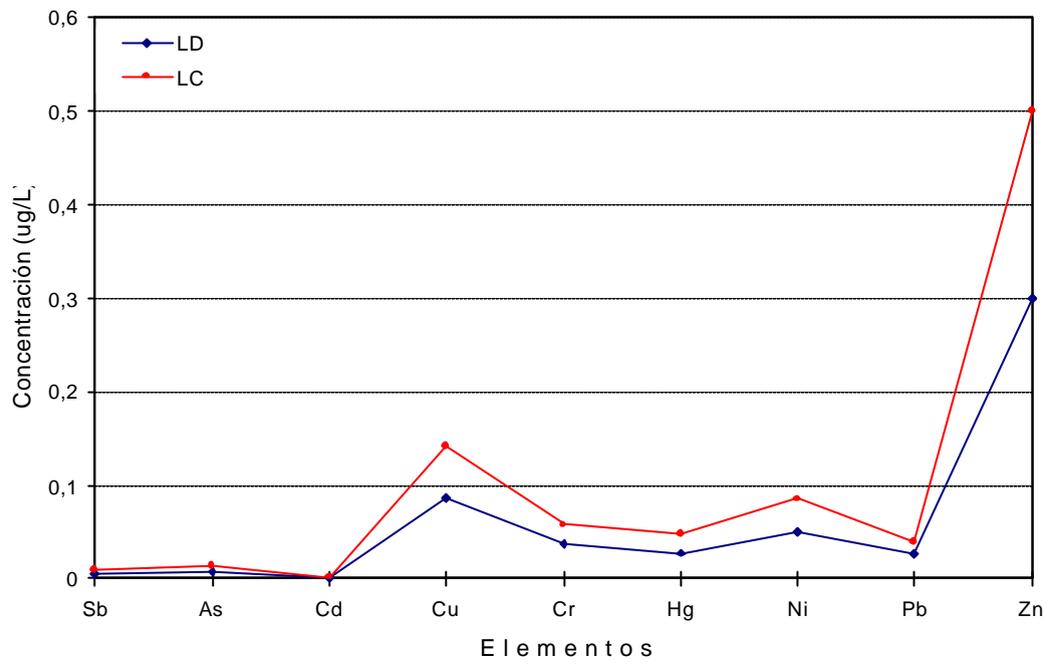


Figura 25: Representación gráfica del estudio de los límites de detección y cuantificación