

TENDENCIAS EN LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LAS AGUAS

Francisco ARMIJO CASTRO

Cátedra de Hidrología Médica, Facultad de Medicina. UCM

RESUMEN

Como hicimos en las primeras Jornadas, seguiremos principalmente la evolución de las técnicas aplicadas al análisis de aguas, comparando los métodos incluidos en los "Standard Methods" en sus ediciones 18 y 20, que cubren el tiempo transcurrido entre las dos reuniones.

Ampliaremos el trabajo repasando la Directiva Comunitaria 98/83/EC de 3 de Noviembre de 1998, sobre la calidad del agua dedicada al consumo humano, para buscar las novedades que presenta en cuanto a los valores paramétricos y las técnicas analíticas que se pueden utilizar en los análisis.

Finalmente trataremos de algunas otras técnicas, equipos o complementos que han presentado últimamente los fabricantes y que pueden ser útiles a la hora de analizar las aguas.

Entre las nuevas técnicas y aplicaciones incluidas en los "Standard Methods" encontramos: el conteo y distribución de tamaños de partículas, la aplicación del plasma acoplado inductivamente y espectroscopia de masas (ICP MS) al análisis de metales, la utilización de la voltametría anódica de redisolución, los nuevos sistemas de supresión para cromatografía iónica, los dispositivos de análisis automático por inyección de flujo, la electroforesis capilar iónica, la medición del Carbono Orgánico Total con persulfato caliente como oxidante y las aplicaciones de la Cromatografía al análisis de contaminantes.

En cuanto a las novedades en la Directiva 98/83/EC debemos destacar la determinación de bromatos y las variaciones paramétricos de los metales en las aguas de consumo.

Como novedades analíticas nos parecen destacables las nuevas Lámparas Múltiples multicátodos para Absorción Atómica, las técnicas de Fluorescencia atómica y la aplicación de la Cromatografía iónica para el análisis de percloratos.

No podemos dejar sin un comentario final la espectacular invasión de la informática

en el campo de los equipos analíticos, esta situación supone, por supuesto, una mejora en las prestaciones, pero también un esfuerzo adicional para el usuario y en algunos casos, y esto es el verdadero problema que hay que evitar, una pérdida del concepto fisicoquímico de la técnica.

Introducción

El Comité Científico de las primeras Jornadas, celebradas hace ya siete años, me invitó a redactar una ponencia con título similar a la que ahora presentamos. En aquella ocasión seguimos la evolución de las técnicas aplicadas al análisis de aguas comparando los métodos incluidos en los “ Standard Methods”, desde los años sesenta a los comienzos de la década de los noventa y finalmente comentamos las novedades existentes en el mercado de la instrumentación científica. (1)

En este caso seguiremos un criterio análogo, y compararemos las ediciones 18 y 20, de los “ Standard Methods ” , esta magnífica colección de métodos analíticos y verdadero libro de cabecera de los que analizamos algún tipo de agua, que preparan y publican conjunta y puntualmente la American Public Health Association, la American Water Works Association y la Water Environment Federation. (2) (3)

Teniendo en cuenta que el período de tiempo a comparar es menor y que no aparecen nuevas técnicas analíticas todos los días, ampliaremos el trabajo repasando la Directiva Comunitaria 98/83/EC del 3 de Noviembre de 1998, sobre la calidad del agua dedicada al consumo humano, para encontrar las novedades que presenta frente a su antecesora de 1980 y las técnicas que se pueden utilizar en los nuevos analitos.

Finalmente hablaremos de otras técnicas, equipos o complementos que han presentado últimamente los fabricantes y que pueden ser útiles a la hora de analizar estas complicadas, pero imprescindibles, mezclas heterogéneas que son las diferentes clases de aguas.

NUEVAS TÉCNICAS Y APLICACIONES EN “STANDARD METHODS”

Contaje y distribución de tamaños de partículas en aguas

Las partículas suspendidas en las aguas constituyen un grave problema para cualquier tipo de industria dedicada a la obtención, preparación y envasado de agua destinada al consumo humano, ya que estos sólidos son los puntos de adherencia de sustancias tóxicas y escudo protector de microorganismos, e incluso pequeños parásitos enquistados, siendo también causa de rechazo del producto por parte de los

consumidores por su aspecto desagradable.

La eliminación de las partículas suspendidas en las aguas es por tanto uno de los objetivos primordiales en este tipo de industrias y como en todos los procesos es necesario su control para conocer la extensión y la eficacia del tratamiento corrector.

El conteo de partículas y el análisis de su distribución de tamaños ayuda a determinar las características de las aguas brutas naturales, el tratamiento que deben de sufrir en las plantas potabilizadoras y la calidad del agua obtenida.

En las aguas las partículas son producto de la contaminación, que la podemos definir como, la presencia en un medio, gaseoso, líquido o sólido de cuerpos extraños a la naturaleza del mismo siendo su presencia inadecuada o perjudicial para el fin a que va destinado. El origen de esta contaminación es muy variado y de forma muy breve podemos clasificarlo como: (4)

- Aéreo (Atmósfera)
- Acuático (Hidrosfera)
- Terrestre (Edafósfera)
- De los seres vivos (Biosfera)

En la Atmósfera se acumulan cantidades importantes de partículas en suspensión fruto de la acción mecánica del viento, tomando y transportando materiales finos del suelo, y de los efluentes debidos a la actividad industrial.

La atmósfera de entornos industriales puede ser causa de grave contaminación de las aguas ya que las partículas llegan a depositarse bien sobre las aguas directamente o sobre el terreno desde donde son arrastradas posteriormente.

En la tabla siguiente se muestran los tamaños de las partículas de sustancias

CONTAMINACION ATMOSFÉRICA						
Partículas	Tamaño µm	Visibles			No visibles	
		400	100	50	10	1 0,5 0,1 0,01
Combustión naftas	400 a 0,2		-----			
Cemento	100 a 1		-----			
Cenizas	50 a 1		-----			
Arcillas	50 a 1		-----			
Caolín	50 a 0,5		-----			
Polvo fundición	10 a 0,5		-----			
Oxido de cinc	10 a 0,5		-----			
Humo de tabaco	0,3 a 0,01					-----

contaminantes que aparecen normalmente en las zonas industriales.

La tabla siguiente incluye los valores de la velocidad de caída de las partículas en función del tamaño de las mismas, podemos comprobar como, en tiempos muy pequeños, las partículas pueden recorrer en caída libre espacios muy grandes hasta depositarse sobre el terreno o el agua.

VELOCIDAD DE CAIDA DE LAS PARTICULAS		
VISIBILIDAD	TAMAÑO µm	VELOCIDAD DE CAIDA mm / s
Visibles	100	300
	50	75
No visibles	10	3,01
	5	0,75
	1	0,085
	0,5	0,0102
	0,1	0,0085
	0,005	Semejante a las moléculas de gas

En el caso de la Hidrosfera, su componente principal, la molécula de agua, por su carácter dipolar y por su peculiar distribución de enlaces intermoleculares resulta ser la sustancia más adecuada para la disolución de todo tipo de productos. No es pues de extrañar que las aguas se puedan contaminar por la generación de partículas insolubles por reacciones químicas entre los compuestos disueltos. Tal es el caso de los óxidos de hierro (III) generados por oxidación de los iones ferrosos y del azufre elemental precipitado por la oxidación de los iones de azufre (II).

En cuanto a la contribución del terreno, la Edafósfera, al aporte de partículas a las aguas, es lógico suponer que la continua acción mecánica de las aguas sobre su entorno mineral genere partículas de forma continua de muy distintos tamaños y formas.

En la Biosfera, los seres vivos somos causa de contaminación primaria por partículas, señalamos como más inmediatos los microorganismos tales como bacterias, esporas, pólenes, fibras, pelos, escamas que se desprenden de la materia viva

A manera de ejemplo el ser humano por su propia actividad resulta ser una fuente inagotable de emisión de partículas, un hombre en reposo genera 500 000 partículas de diámetro superior a 0,3 mm por minuto y en ejercicio físico intenso mas de 7 000 000.

Durante mucho tiempo la información sobre las partículas suspendidas en las aguas se realizaba mediante la medida de la turbidez principalmente utilizando nefelómetros.

Esta medida está afectada por el tamaño, forma, color, e índice de refracción de las partículas, cuando se han comparado los resultados de este tipo de equipos con los contadores de partículas se han puesto de manifiesto las limitaciones de los primeros y la gran cantidad de información que son capaces de aportar los segundos. (5)

Los contadores de partículas, ya utilizados por muchas industrias que utilizan agua en sus procesos de fabricación, industria farmacéutica y electrónica, por ejemplo, proporcionan datos, inclusive en tiempo real, sobre el tamaño, la distribución y la concentración de las partículas, tanto en aire como en líquidos.

En la tabla siguiente se resumen los tipos de equipos que pueden utilizarse para el contaje de partículas (6).

INSTRUMENTACION PARA LA MEDIDA DEL TAMAÑO DE PARTICULAS		
PROPIEDADES	METODO	PRINCIPIO
Eléctricas	Variación de resistividad	Cambio de resistividad de un electrolito homogéneo al pasar una partícula no conductora.
Transporte	Sedimentación por Gravedad	Caída libre en medio viscoso.
	Sedimentación Centrifuga	Utilización de un campo centrífugo
	Cromatografía Hidrodinámica	Las de mayor tamaño no circulan cercanas al relleno y eluyen antes
Ópticas	Bloqueo de luz	Las partículas fluyen a través de una zona iluminada reduciendo la cantidad de luz que alcanza el detector.
	Dispersión de luz (Circulación de muestra)	Las partículas fluyen a través de una zona iluminada y la luz dispersada en ciertos ángulos se recoge y mide.
	Dispersión de luz	Las partículas permanecen estáticas y un rayo de luz
de		

Los “Standard Methods” proponen tres tipos de instrumentos para determinar la concentración y el tamaño de las partículas disueltas: aquellos que denominan de variación de resistencia eléctrica o de zona eléctricamente sensible, los que utilizan el sistema de bloqueo de luz y los que utilizan el sistema de dispersión de luz, algunos de los instrumentos pueden trabajar en modo continuo y otros lo hacen utilizando procedimientos de muestreo discontinuo por cargas.

La selección del equipo se realizará en función del tamaño de la partícula a detectar, del grado de resolución y del rango de concentración de partículas que se desea medir.

Variación de resistencia eléctrica

En los equipos basados en este procedimiento, las partículas suspendidas en una solución de electrolito homogéneo, pasan a través de un pequeño orificio, que dispone en ambos lados unos electrodos a los que se aplica una corriente constante. El aumento en el valor de la resistencia causado por la modificación del volumen del orificio al atravesarlo la partícula, hueco eléctrico, genera una variación en el potencial, un pulso, que resulta proporcional al tamaño real de la partícula.

El menor tamaño de partícula detectable con este tipo de equipos, depende del ruido electrónico y del diámetro del orificio. Se considera que partículas del tamaño de $0,7 \mu\text{m}$ pueden medirse cómodamente y que el límite superior puede ser de un 40 a un 60% del valor del diámetro del orificio.

Bloqueo de luz

Este es el fenómeno óptico más sencillo utilizado para analizar el tamaño de las partículas. En los equipos que funcionan basados en este procedimiento, un rayo de luz láser se focaliza, usando unas lentes cilíndricas, en uno de los lados de la célula capilar, la partícula circula individualmente a velocidad conocida a través de la misma y al interponerse en el camino del rayo reduce momentáneamente la cantidad de luz que alcanza la célula fotovoltaica colocada al otro extremo.

El líquido de transporte que debe de tener un índice de refracción distinto que el de las partículas a medir pasa a través del capilar de la celda de medida, aproximadamente de unas dimensiones internas de 0,5 a 1 mm.

El voltaje que proporciona el fotodiodo al ser obturado el rayo láser por una partícula, es directamente proporcional al voltaje que genera en ausencia de partículas y a la sección transversal de la partícula e inversamente proporcional a la sección transversal del sensor en la dirección del rayo incidente. La señal del fotodiodo se amplifica y convierte en una señal digital que a su vez se transforma en el tamaño de partícula mediante un microprocesador.

El tamaño inferior de las partículas a detectar depende en este caso del ruido electrónico del equipo y de la capacidad del sensor. Se considera que estos equipos miden partículas de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$, estando el límite superior definido por el tamaño del orificio por el que pasan las partículas y es necesario consultar con los fabricantes de los equipos para conocer mejor sus características.

Dispersión de luz

Los equipos que se basan en el fenómeno de dispersión de luz pueden trabajar

como sistemas estáticos o de flujo.

En los equipos estáticos las partículas permanecen inmóviles y un rayo de luz de láser barre parte de la suspensión. La luz dispersada se recoge en una célula fotovoltaica y la respuesta resultante de todas las partículas barridas se lleva a un algoritmo matemático que proporciona la distribución de tamaños.

Para los equipos de flujo, utilizados por la marca PMS, el camino de la luz incidente, en la zona de medida de la célula, es bloqueado por una partícula, trasladada por el fluido portador, y la luz dispersada hacia unos ciertos ángulos prefijados se recoge y mide. El tamaño de la partícula se determina a partir de la intensidad de la luz y del ángulo de dispersión basándose en los principios de Frankhoffer o Mie.

Para partículas grandes, de diámetro mucho mayor que la longitud de onda de la luz incidente, se puede aplicar la teoría de la difracción de Fraunhofer, que indica que la intensidad de la luz dispersada es proporcional al tamaño de la partícula y que el ángulo de dispersión es inversamente proporcional al tamaño de la misma.

En el caso de partículas pequeñas, de diámetro comprendido entre 1/10 y 10 veces la longitud de onda de la radiación incidente se aplica la teoría de la dispersión de Mie. La luz dispersada por las distintas partes de una partícula no está en fase y se producen interferencias que modifican la intensidad. El efecto final es una distribución angular de la luz dispersada, dependiendo del índice de refracción y del tamaño de la partícula, que permite calcular el tamaño de la misma.

El límite superior del tamaño de las partículas a medir, en los equipos de flujo, está dado por el tamaño del orificio por el que están obligadas a pasar y los tamaños inferiores que pueden ser determinados con estos equipos dependen del ruido electrónico y de la capacidad del sensor, como en el caso anterior, es conveniente consultar con los fabricantes para conocer las características de estos equipos.

Plasma acoplado inductivamente y espectroscopia de masas. (icp/ms)

La espectroscopía de emisión utilizando un plasma acoplado se empezó a utilizar en los años sesenta y ya estaba incluida en la edición 18 de los "Standard methods". La novedad en la edición número veinte es el conjunto de un plasma acoplado a un espectrómetro de masas.

Esta importante técnica analítica proporciona un completo análisis elemental e isotópico para un amplio rango de muestras. Desde su lanzamiento comercial en los años ochenta ha ido ganando aceptación en un amplio abanico de disciplinas en las

que se incluyen los análisis medioambientales, biológicos, nucleares, mineralógicos e industriales.

Por supuesto también se ha introducido en el campo del análisis de los solutos, metales y metaloides, de las aguas superficiales, profundas, potables, residuales, suelos, sedimentos, lodos y otras muestras biológicas después de la necesaria digestión.

El fundamento del método esta prácticamente dicho en el anagrama de la técnica. La muestra se introduce mediante nebulización neumática en un plasma de argón obtenido por radiofrecuencia. La energía del plasma pasa a la corriente de muestra provocando la desolvatación, atomización y ionización de los elementos.

Se puede decir que el equipo utiliza el plasma como fuente de iones que son aspirados por un sistema de alto vacío (10^{-4} Pa) para ser introducidos en el espectrómetro de masas en donde se separan en base a la relación masa carga

La espectrometría de masas como técnica instrumental para la separación de isótopos apareció en la primera quincena de este siglo con los trabajos de A. J. Dempster de la Universidad de Chicago, aunque su utilización como método analítico no adquirió auge hasta los años cuarenta.

El método se basa en someter al conjunto de los iones positivos, que se encuentran a bajas presiones, a la acción de un campo magnético y de un campo eléctrico que causan su agrupamiento en haces individuales, cada uno de los cuáles contiene solamente iones de una masa específica. Los haces de iones más ligeros son más desviados o presentan mas curvatura que los de iones más pesados, esto permite calcular con exactitud las masas de los distintos iones

Generalmente los iones son focalizados mediante un conjunto de lentes en un cuadrupolo, formado por cuatro barras paralelas de molibdeno a los que se aplica una combinación de radio frecuencia y corrientes continuas, para conseguir la separación en iones de una específica relación masa carga, que son posteriormente recogidos por un contador.

Otros equipos sustituyen la tecnología del cuadrupolo por la llamada espectrometría de tiempo de vuelo (TOF), en la que todos los iones que contribuyen al espectro son acelerados a la vez, en el tubo de vuelo, y la masa se calcula en función del tiempo que cada ion tarda en alcanzar el detector. Este tiempo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa del ion.

La ventaja de estos equipos es la gran velocidad y simultaneidad del análisis de la muestra, el conjunto del espectro puede recogerse en menos de 30 ms lo que significa

30000 espectros de masa por segundo.

Además existen dos geometrías posibles para modular el haz de iones desde la el plasma; la ortogonal y la axial. En el primer caso se aplica un potencial acelerador perpendicularmente al haz primario de electrones y en el segundo caso se modula el haz de iones y los potenciales de extracción y aceleración se aplican en la dirección del eje del haz.

El conjunto ICP MS puede medir simultáneamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica y determinar su concentración mg/L. Los elementos para los que indican los “Standard Methods” que se utilice esta técnica de análisis y el límite de detección de los equipos se resumen en el Anexo I.

En el Anexo II se reúnen los valores de los límites de detección, incluidos en los “Standard Methods” de las cuatro técnicas espectrofotométricas para su comparación. El límite de detección en los equipos de absorción atómica se define como la concentración que genera una absorción equivalente a dos veces la magnitud de la fluctuación de la línea base.

Nuevos metales a analizar. Comparación de las ediciones 18/20

Comparando las dos ediciones de los “Standard Methods”, tantas veces ya citadas, podemos encontrar los metales para los que se indican ahora métodos de análisis y que

METAL	TOXICIDAD	métodos DE análisis			
		EAA LLAMA	EAA ELECTROTÉRMICO	ICP MS	RADIO QUÍMICOS
Ga			*	*	
Ge			*	*	
In	INHALACIÓN		*	*	
Ir		*		*	
Te	INHALACIÓN		*	*	
U	INHALACIÓN INGESTIÓN			*	*

no se hacía en la edición anterior. Estos metales son: Ga, Ge, In, Ir, Te y U.

Hay que destacar que la técnica de ICP MS se puede utilizar en el análisis de todos ellos, aunque solo el uranio se cita en la monografía general de la misma. Ninguno de estos metales está incluido en la Directiva 98/83/EC

Voltametría anódica de redisolución

Es una de las técnicas más sensibles para el análisis de metales, en algunos casos

llega a tener de 10 a 100 veces más sensibilidad que la Espectrofotometría de absorción atómica con atomización electrotérmica.

Debido a esta característica no requiere la extracción ni concentración previa de la muestra y puede utilizarse para la determinación de cuatro a seis elementos con la condición y en este caso limitación, de que deben ser formadores de amalgama.

La técnica se realiza en dos pasos, durante el primero, llamado de preconcentración, se reducen los iones metálicos de la muestra, mediante la aplicación de un potencial negativo y se concentran en el electrodo de mercurio de 100 a 1000 veces su valor en la disolución. Durante el segundo paso, el metal amalgamado se oxida rápidamente, por la aplicación de un potencial positivo, produciéndose su redisolución.

El equipo básico utiliza tres electrodos, uno de trabajo, otro de referencia y un auxiliar de platino, contraelectrodo, incluidos en una celda única. El electrodo de referencia actúa como fuente de potencial estable, puede ser un electrodo de calomelanos o un electrodo Ag/AgCl.

El electrodo de trabajo, un electrodo de gota pendiente o de película de mercurio, proporciona la superficie sobre la que se depositan inicialmente los metales y desde donde son posteriormente redisueltos. Durante este último proceso se liberan electrones fluyendo la corriente eléctrica entre este electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar de platino. El valor de esta corriente es proporcional a la concentración del metal.

Los “ Standard Methods” proponen esta técnica para el análisis de los metales plomo, cadmio y cinc. El límite de detección de este procedimiento depende del metal analizado, del tiempo de deposición, de la agitación, del pH, del tipo de electrodo y del tipo del potencial de barrido utilizado en la redisolución, para los metales citados está en el orden de a 1 ppb.

En la tabla siguiente incluimos los límites de detección en mg/L de los tres metales

ELEMENTO	EAA LLAMA	EAA ELECTROTÉRMICO	ICP	ICP MS	ASV
Cadmio	3,0	0,02	1,5	0,003	0,0005
Cinc	1,5	0,3	1,5	0,003	0,01
Plomo	15	0,15	30	0,001	0,001

comparando las técnicas espectrofotométricas con las electroquímicas. (7)

Cromatografía Iónica

De forma general podemos definir la Cromatografía como una técnica física de separación basada en la distribución de solutos entre una fase móvil y una fase

estacionaria. Los diferentes tipos de cromatografía están basados en la naturaleza de las dos fases involucradas.

La cromatografía iónica, que utiliza una resina de intercambio iónico como fase estacionaria, lleva muy bien sus veinticinco años de existencia, desde que fue introducida por Small, Stevens y Baumann en 1975 y continúa siendo un magnífico apoyo para los analistas de agua. (8)

Incluido en la Parte 4000 de los Standard Methods; "Constituyentes inorgánicos no metálicos", se encuentra el apartado 4110 dedicado a la Determinación de Aniones por cromatografía Iónica. No existe diferencia entre el contenido de las ediciones 18 y 20 y solamente podemos citar la que se deduce del párrafo dedicado a los equipos utilizados en el método 4110 B, cuando habla de los sistemas de supresión química continuamente regenerados.

Autosupresión

La marca Dionex introdujo en el mercado en 1992 el sistema de autosupresión que incluye en el sistema de supresión dos compartimentos para el regenerante y otro para el eluyente separados por membranas de intercambio catiónico. El conjunto forma un canal de flujo de regenerante y otro de eluyente, dispuestos en contracorriente, en las caras opuestas de las membranas. (9)

Además este nuevo dispositivo añade dos electrodos colocados en los canales de regenerante que cuando se les aplica un cierto potencial eléctrico producen la electrólisis de las moléculas de agua dando lugar a oxígeno e hidrogeniones en la cámara anódica e hidrógeno e hidroxiliones en la catódica.

Las membranas de intercambio catiónico atraen a los hidrogeniones existentes en la cámara anódica hasta la cámara del eluyente combinándose allí con los iones hidroxilo del eluyente para formar agua, que tiene una menor conductividad. Al mismo tiempo los iones sodio del eluyente, atraídos por el potencial eléctrico aplicado al cátodo, atraviesan la membrana hasta la cámara catódica para mantener el balance de cargas eléctricas.

Las moléculas de agua utilizadas en la electrólisis provienen bien del eluyente, que una vez pasado por la célula de conductividad del detector se introduce por la línea de regenerante o bien de agua desionizada que hace llegar directamente hasta la citada cámara de regeneración.

El método se recomienda para el análisis de Br^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} . También puede utilizarse para F^- pero con ciertas limitaciones, en el caso de matrices desconocidas, por la dificultad de medir bajas concentraciones por el efecto negativo del pico del agua y presencia de ciertos ácidos orgánicos, fórmico y carbónico, que eluyen muy próximos a los fluoruros.

Nuevas columnas separadoras han resuelto este problema retrasando la elución de los fluoruros para evitar los efectos antes citados.

Determinación de cromo por cromatografía iónica

Este método es una aplicación de la cromatografía iónica para determinar cromo hexavalente en aguas potables, aguas terrestres e incluso efluentes industriales.

El cromo se encuentra en el medio ambiente en dos estados de oxidación, como cromo trivalente (III) y como cromo hexavalente (VI). El cromo (III) se considera esencial para los mamíferos en el metabolismo de la glucosa, los lípidos y las proteínas pero no para las plantas.

El cromo (VI) se encuentra como cromato o dicromato en función del pH de la solución siendo en ambos casos un oxidante fuerte y considerado nocivo para los pulmones, hígado y riñón, siendo un producto carcinogénico por inhalación.

De esta diferencia de comportamiento se desprende la importancia de poder cuantificar por separado estas especies y el método propuesto por “ Standard Methods” es una importante novedad.

Básicamente el método consiste en la separación mediante una columna cromatográfica de intercambio aniónico de alta capacidad (Ion Pac AS7) de ambas especies, reaccionando posteriormente el cromo hexavalente con azida para dar lugar a un cromóforo que puede detectarse y medirse en un espectrofotómetro a 530 nm.

La mínima concentración detectable con los equipos de laboratorio, utilizando un volumen de muestra de 250 µL es de 0,3 µg/L:

TIPO DE MUESTRA	CONCENTRACION µg/L	RECUPERACION %
AGUA REACTIVO	100	100
	1000	100
AGUA POTABLE	100	105
	1000	98
AGUA TERRESTRE	100	98
	1000	96
AGUA RESIDUAL	100	100
	1000	104
EFLUENTE CROMADO INDUSTRIAL	100	99
	1000	101

En la tabla siguiente tomada de datos de los “Standard Methods” tenemos los resultados de los análisis de cromo hexavalente realizados por un solo laboratorio.

Este método es el mismo que presenta la norma EPA en su Método 218.6 y que con alguna modificación y con una columna Ion Pac CS5 publicó, en 1992, Miguel Sánchez del CIEMAT. (10)

Análisis en flujo continuo

En el más amplio sentido debemos considerar como tal al procedimiento analítico en el que la concentración de uno o varios analitos se mide de manera ininterrumpida en una corriente móvil de gases, líquidos o sólidos.

No es ciertamente una técnica nueva pues cuenta ya con casi medio siglo de vida. En el comienzo de la década de los cincuenta el Dr. Leonard Skeggs la aplicó con éxito a la medida de diferentes parámetros en orina y sangre en los laboratorios de análisis clínicos de los grandes hospitales.

Los “ Standard Methods” proponen la utilización en el análisis de las aguas de dos técnicas similares de flujo continuo, el análisis por flujo segmentado y el análisis por inyección en flujo

Análisis por Flujo Segmentado

Es un método de análisis químico en flujo continuo en el que una corriente de reactivos y muestras, segmentada mediante burbujas de aire, se bombea a través de un dispositivo de trabajo en donde se la somete a diferentes tratamientos fisicoquímicos, mezcla, calentamiento, diálisis, ... antes de entrar en una célula de medida.

La segmentación de la corriente mediante burbujas de aire se utiliza para eliminar contaminaciones cruzadas y conseguir una mejor mezcla de los reactivos.

Los equipos de análisis por flujo segmentado disponen de una serie de etapas como son:

- Muestreo
- Pretratamiento de la muestra
- Medida de la muestra
- Control de los parámetros del equipo
- Cálculo de los resultados y
- Generación de un informe y archivo de datos

La parte más característica del equipo es la que comúnmente suele llamarse unidad química formada por el conjunto de bombas peristálticas y el módulo de análisis químico. Las bombas peristálticas simulan el trabajo que realiza un analista en el laboratorio; estas bombas aportan la muestra, los reactivos y las soluciones standard, así como líquidos de lavado y las burbujas de aire segmentador al módulo de análisis.

El módulo de análisis puede realizar de forma automática funciones de dilución, adición de reactivos, mezcla, diálisis, extracción, destilación digestión, intercambio iónico....

La parte final del equipo es el detector, el más utilizado es el colorímetro, aunque existen otros como el espectrofotómetro en el ultravioleta, fluorómetro, fotómetro de llama, conductímetro, electrodos selectivos, espectrofotómetro de absorción atómica, cromatógrafo de líquidos, densitómetro y refractómetro.

Los Standard Methods incluyen métodos por Flujo Segmentado para la determinación de: Cl⁻, F⁻, NH₃, NO₃⁻, NO₂⁻, P, Si, S⁼, SO₄⁼ pero además las casas comerciales ponen a disposición del usuario hasta unos setenta métodos de análisis de diferentes tipos de agua, automatizando el trabajo del laboratorio. (11)

Análisis por inyección en flujo (FIA)

Es un método de análisis automático basado en la introducción, mediante una válvula de inyección, de una cantidad de muestra líquida, medida con gran precisión, en una corriente que fluye continuamente. (12)

La muestra se dispersa en la corriente portadora formando un gradiente asimétrico de concentración de analito. La concentración se mide continuamente mediante una reacción colorimétrica u otros sistemas específicos de detección

El Sistema FIA mide continuamente un blanco equivalente a la línea base frente al cual se miden las muestras. En los métodos que presenta "Standard Methods" son:

Br⁻, CN⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, NH₃, NO₃⁻, N_{ogr}, K⁺, P, Si O₂, S⁼, SO₄⁼

Electroforesis capilar iónica

Esta técnica combina aspectos de la electroforesis tradicional, la cromatografía y la tecnología capilar. El sistema es tan sencillo como una fuente de alto voltaje conectada a dos recipientes que contienen un tampón unidos mediante un capilar de cuarzo. (13)

Una sección de la poliamida que recubre el capilar se retira y esta ventana se emplea para permitir el paso de la radiación que utiliza el detector. Los detectores más utilizados son los de espectroscopía de ultravioleta visible, fluorescencia, radioactividad, conductividad...

Son muchos los parámetros que quedan en manos del analista a la hora de crear un método de trabajo por electroforesis capilar, los más importantes son las dimensiones del capilar, el voltaje aplicable a los recipientes de tampón, la viscosidad, la fuerza iónica, la temperatura, el pH, los modificadores y los aditivos.

En la revisión de la bibliografía se muestra que la electroforesis capilar se utiliza en el análisis de una amplia gama de sustancias, aniones orgánicos e inorgánicos, cationes incluyendo metales, carbohidratos, purinas, nucleósidos, oligonucleótidos, medicamentos, colorantes, proteínas, péptidos, catecolaminas, aminoácidos, vitaminas ...

Los "Standard Methods" proponen la utilización de la electroforesis capilar iónica con detección por UV para el análisis de los aniones más usuales en las aguas ya que es un método rápido, realiza un análisis en unos cinco minutos y proporciona información adicional de los aniones orgánicos, lo que no hace la Cromatografía iónica

Carbono Orgánico Total (TOC)

Este parámetro incluido en la Parte 5000 de los Standard Methods denominada Compuestos Orgánicos ha sufrido cierta variación en el contenido de ambas ediciones.

Los métodos de Combustión a temperatura elevada se recomiendan para muestras con un alto contenido en Carbono orgánico total (TOC) pues estas muestras necesitarían una dilución para poder analizarse por los métodos de oxidación con persulfato.

La Combustión a alta temperatura, también debe utilizarse cuando las muestras tengan un alto contenido en carbono orgánico suspendido, ya que presentan más dificultad a la hora de oxidarse por la acción del persulfato y la luz ultra violeta.

Los métodos de oxidación con persulfato y luz ultravioleta y de oxidación con persulfato en caliente se indica para muestras con un nivel bajo de TOC, (1mg/L).

La novedad en la última edición son los equipos que utilizan persulfato calentado a 95 – 100 °C para realizar la oxidación. En estos equipos se elimina de la muestra el carbono inorgánico por acidificación y purga y el carbono orgánico inalterado se oxida en las condiciones antes indicadas a CO₂ extrayéndose este gas de la disolución y

llevándose hasta un detector de infrarrojos.

Nitrógeno total

En la vigésima edición de los “ Standard Methods” se incluyen dos métodos para la determinación del nitrógeno total, basados, uno en la oxidación con persulfato y luz ultravioleta y otro en la oxidación con persulfato en medio alcalino a 100 °C, de todos los compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos a nitratos y análisis posterior de estos por reducción a nitritos y valoración de estos con N-(1 naftil) etilendiamina.

Una alternativa a este procedimiento para valorar el nitrógeno total es el descrito en la norma ASTM D 5176-91 que indica el uso de equipos que utilicen la oxidación por pirólisis y la detección por Quimiluminiscencia.

Esta técnica ya la indicamos como novedad de la firma Antek en la anterior ponencia y por tanto solo la describiremos brevemente. Se trata de la oxidación de los compuestos nitrogenados de la muestra en un piro tubo de cuarzo y en corriente de oxígeno, hasta óxido nítrico (NO) y su posterior tratamiento con ozono para generar moléculas de dióxido de nitrógeno metastable (NO_2^*). Cuando esta molécula vuelve a su estado fundamental, NO_2 , emite luz, de una longitud de onda específica, que es detectada por un fotomultiplicador. (14)

Toxicidad. Medida de la bioluminiscencia bacteriana

Los fenómenos bioluminiscentes están mencionados ya por Aristóteles, quien describió su existencia en algunos hongos y peces, pero hasta 1887 no se abordó el estudio del mecanismo del proceso por el fisiólogo francés Raphael Dubois, cuyos estudios con extractos de la almeja *Pholas dactylus* fueron determinantes para su conocimiento, siendo el descubridor de la luciferina y la luciferasa. (15)

Continuador de la labor de Dubois fue el investigador de la Universidad de Princeton, E. Newton Harvey que demostró que la emisión de luz es un proceso enzimático utilizando como fuente de luciferina y luciferasa el crustáceo *Cypridina hilgendorfi*, que vive en tanto en agua dulce como salada, pero sólo las especies marinas son luminosas

Una característica impresionante de la bioluminiscencia es la gran diversidad de los organismos que tiene desarrollada la capacidad de emitir luz. En ellos se incluyen bacterias, hongos, radiolarios, esponjas, corales, flagelados, gusanos marinos, medusas, crustáceos, caracoles, calamares e insectos como las luciérnagas y cocuyos. Muchos peces son también luminosos, pero no se conocen formas luminiscentes entre mamíferos, anfibios, reptiles, aves y plantas superiores y con excepción de algunas bacterias ningún

organismo de agua dulce.

En cambio en el medio marino es muy corriente la bioluminiscencia, unos dos tercios de las bacterias que viven libres en el agua, en la capa de los 2000 metros más superficiales, o en simbiosis especializada en ciertos órganos de peces y calamares son capaces de generar luz.

La reacción productora de luz es una ramificación del proceso general de transporte de electrones por el que las células extraen energía a partir de los nutrientes. Esta emisión de luz esta catalizada por la enzima luciferasa, siendo los substratos la flavin mononucleótido reducida (FMNH₂), que desempeña el papel de la luciferina, el oxígeno molecular y un aldehído saturado de cadena larga. (16)

La luz emitida por las bacterias luminosas es generalmente una amplia banda de color azul verdoso (480 a 500 nm) con un máximo espectral cercano a los 490 nm

En los últimos "Standard Methods" se incorpora el llamado test de bioluminiscencia bacteriana (BBT), basado en la medida de la inhibición del metabolismo de ciertas bacterias por la acción de sustancias tóxicas, que se utiliza para la rápida determinación de la calidad del agua.

La bioluminiscencia es generalmente una consecuencia de la respiración de los microorganismos, la disminución de la emisión de luz indica por tanto, un menor nivel de la actividad respiratoria, directamente relacionada con el grado de toxicidad ambiental. La intensidad de la luz generada depende de varios factores externos como son la temperatura, el pH, la salinidad y la naturaleza y concentración de las sustancias tóxicas

El equipo para este test (Tox Tracer de Skalar) está formado por un fotomultiplicador, el llamado luminómetro, un bloque incubador y un conjunto de reactivos que incluye la bacteria marina *Photobacterium phosphoreum* NRRL B-111 77. Otra bacteria que se puede utilizar es el *Vibrio Fisheri*, las normas internacionales como la ISO 11348 -1 requieren que el método pueda utilizar bacterias liofilizadas o cultivos recientemente preparados.

Normalmente se calcula el llamado EC₅₀, dilución o concentración de una sustancia que causa la inhibición de un 50 % de la emisión de luz.

NOVEDADES EN LA DIRECTIVA 98/83/EC

Determinación de bromatos

Los Bromatos han sido incluidos como ion a analizar en las aguas de consumo humano en la normativa de la Comunidad Europea indicando que el método de análisis debe tener un límite de detección del 25 % del valor paramétrico, esto es 2,5 ppb.

Nos parece interesante destacar el procedimiento para analizar este analito por

ANALITO	CONCENTRACION µg/L	LIMITE detección DEL METODO µg/L	
		AGUA DESIONIZADA	AGUA FIE *
CLORITO	2,00	0,89	0,45
BROMATO	2,00	1,44	1,28
BROMURO	2,00	1,44	2,51
CLORATO	2,00	1,44	0,78

cromatografía iónica, con columnas separadoras AS9-HC de Dionex, que presenta la norma norteamericana EPA en su Método 300.1 (1997) para la determinación de aniones en aguas de bebida, superficiales, continentales y tipo reactivo. Dedicamos su Método A, a los iones usuales y ya descritos en los Métodos Standard, F⁻, Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻ y el denominado Método B al análisis de Bromatos, Bromuros, Cloritos y Cloratos considerados como productos utilizados para la desinfección de las aguas.

Extractados de la norma tenemos los siguientes resultados:

*FIE. equivale a agua de Fuerza iónica Alta que simula un agua potable

análisis DE BROMATOS. SEGÚN EPA 300.1				
MATRIZ AGUA	CONCENTRACION TEORICA µg/L	CONCENTRACION MEDIDA µg/L	RECUPERADO %	RSD %
REACTIVO 25	5	5,04	101	8,86
	26,5	106	6,47	
POTABLE 25	5	4,88	97,5	19,5
	25,6	102	5,37	
SUPERFICIAL 25	5	4,46	89,2	13,0
	26,3	105	4,18	
TERRESTRE 25	5	5,10	102	9,75
	22,2	88,9	5,81	
POTABLE CLORADA	5	4,63	92,6	16,7
	25	25,1	100	6,55
POTABLE CON Cl ₂ O ₂	5	4,14	82,7	15,1
	25	25,1	101	5,09
POTABLE OZONIZADA	5	5,49	80,9	11,1
	25	24,1	90,6	4,69

De acuerdo con los datos de esta tabla el método parece adecuado para el análisis de bromatos, aunque debemos tener en cuenta que el concepto de límite de detección que utiliza EPA difiere del de la Comunidad Europea, la norma Norteamericana lo interpreta como la mínima concentración de un analito que puede ser identificada y medida con un 99% de confianza de que la concentración del analito es mayor que cero.

Con datos del mismo origen hemos realizado la tabla siguiente en la que se pueden comprobar los resultados del análisis de bromatos en diferentes tipos de aguas.

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR 80/778/EEC		VALOR PARAMÉTRICO 98/83/EC	VARIACIÓN %
		NIVEL GUIA	MÁXIMA ADMISIBLE		
ANTIMONIO	µg/L		10	5,0	< 50
ARSENICO	µg/L		50	10	< 80
BORO	µg/L	1,0		1,0	=
BROMATO	µg/L			10	NUEVO
CADMIO	µg/L	5		5,0	=
COBRE	Mg/L	3000		2000	< 33
CROMO	µg/L		50	50	=
FLUORURO	Mg/L	1,5		1,5	=
MERCURIO	µg/L		1	1,0	=
NIQUEL	µg/L		50	20	< 60
NITRATO	Mg/L	25	50	50	=
NITRITO	Mg/L		0,1	0,5	> 400
PLOMO	µg/L		50	10	< 80
SELENIO	µg/L		10	10	=

Hay que destacar los buenos resultados que obtienen cuando analizan concentraciones de 25 ppb, teniendo en cuenta que el valor paramétrico para este ion será de 25 ppb a los cinco años de aprobada la normativa y de 10 ppb a los 10 años.

Variaciones entre las directrices 98/83/ec y 80/778/eec

Repasaremos las variaciones en los análisis de aguas potables comparando los valores paramétricos de los productos inorgánicos que incluyen las dos normativas comunitarias.

Podemos resaltar la disminución de los límites para productos como el antimonio, arsénico, níquel y plomo, todos ellos clasificados como tóxicos, pero cuyo análisis no

constituye un problema añadido para el analista ya que la absorción atómica con atomizador Electrotérmico y la ICP disponen todavía de margen en sus sensibilidades para analizarlos.

NOVEDADES ANALÍTICAS

Lámparas con varios cátodos para absorción atómica

El conjunto de las lámparas de cátodo hueco de un solo elemento y multielemento y las lámparas Super se ha visto aumentado con la patente y lanzamiento por la marca GBC de la llamada fuente de Aplicación para lámparas con varios cátodos, consistente en una lámpara con seis cátodos huecos individuales incluidos en una única gran ampolla de vidrio con una sola ventana de cuarzo.

Los cátodos están alimentados eléctricamente de forma individual de manera que sólo se activa el que va a utilizarse en la determinación. Un segundo cátodo puede estar en posición de calentamiento de manera que pueda ser utilizado inmediatamente.

Los cátodos están regularmente separados uno de otro y del ánodo central de manera que no se produzcan interferencias. Para pasar de un elemento a otro basta con rotar la lámpara sin necesidad de moverla del equipo, evitándose posibles roturas y mecánicamente es un procedimiento más sencillo que las torres multilámparas y por tanto más barato.

Determinación de mercurio por Fluorescencia Atómica

El fenómeno de la fluorescencia fue definido por G. G Stokes, hace ya siglo y medio, como la radiación que emite el vapor o el gas de un átomo o molécula, de un compuesto que no se descomponga, cuando se expone a una radiación de energía elevada.

Se produce por la existencia de una transición electrónica, pasando inicialmente el átomo o molécula a un estado excitado, cuando, al cabo de unos 10^{-8} segundos, el electrón vuelve a un nivel energético más bajo emite una radiación de frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos inicial y final, normalmente de longitud de onda mayor que la incidente. (17)

Se aplica este fenómeno al análisis de muchas sustancias pero resulta muy eficaz a la hora de analizar el mercurio por la gran sensibilidad del método, su linealidad en un amplio rango de medida y la alta selectividad.

MATERIAL	VALOR CERTIFICADO	VALOR OBTENIDO
IAEA/W-4 AGUA DULCE SIMULADA	2,50 ± 0,13 ppb	2,45 ± 0,04 ppb
NIST SRM 16416 AGUA DULCE	1,52 ± 0,04 ppm	1,47 ± 0,04 ppm

La firma PSA ha puesto a punto un equipo para la determinación de mercurio en aguas que actúa llevando inicialmente los compuestos de mercurio al estado elemental, mediante un sistema similar a los generadores de hidruros empleados en la Espectrofotometría de absorción atómica.

El mercurio elemental, en forma de vapor, se somete, en una cámara sellada con argón, a la radiación excitadora de una lámpara de mercurio que produce el proceso de la fluorescencia. El límite de detección del método es de 0,1 ppt y el rango de medida de 0,1 ppt a 10 ppm.

En la tabla siguiente se muestran los resultados, dados por el fabricante, del análisis de mercurio, en materiales de referencia.

aplicación de la cromatografía iónica al análisis de percloratos

Los percloratos, en forma de perclorato amónico, se utilizan en la fabricación de combustibles para cohetes aeroespaciales y en munición para artillería. Recientemente se ha detectado contaminación de percloratos en las aguas de California y otros estados en poblaciones cercanas a lugares de fabricación y pruebas de estos productos.

Los percloratos interfieren con el normal funcionamiento del tiroides y las autoridades sanitarias de California han establecido un nivel máximo tolerable de 18 ppb en aguas potables.

Utilizando la Cromatografía Iónica con el sistema de Autosupresión se pueden determinar hasta 2,5 ppb de perclorato que resulta bien separado de los otros aniones que normalmente se encuentran en las aguas de red.

El National Center for Environmental Assessment (NCEA) ha comunicado recientemente la dosis oral, provisional, dejándola en 0,0009 mg/kg día, esto supone un nivel de 32 mg/L en el agua potable un poco superior pero en el mismo orden que el de las autoridades de California.

A manera de epilogo

Del repaso realizado sobre las ediciones 18 y 20 de los “ Standard Methods ” una primera impresión es el aumento de paginas que presenta la ultima de ellas sobre el ya grueso volumen que constituía la primera.

Otra característica es la constante publicación en estos últimos años de normas europeas y norteamericanas (UNE, ISO, EM, CEM, DIN, EPA.....) relacionadas con la calidad de los diferentes tipos de agua, que facilitan pero endurecen la tarea de los analistas. Al mismo tiempo cada vez son mas las empresas que se acreditan ante los organismos de normalización para conseguir sus certificados de calidad, esto las obliga a una cuidadosa puesta al día de sus métodos de trabajo y del funcionamiento de sus equipos.

La importancia de las técnicas analíticas para el control de aguas ha dado lugar a un continuo esfuerzo de diseño y montaje de equipos por parte de las empresas fabricantes. Este mercado ha sufrido un incremento sustancial que se pone de manifiesto mediante por las compras y fusiones de empresas tanto en el ámbito nacional como a nivel mundial y con nuevos planteamientos comerciales y de desarrollo de las ya implantadas que se adecuan a los nuevos criterios de servicio que demanda un mercado cada vez más exigente.

En estos últimos años la nota más importante es la masiva incorporación de la informática a los equipos de análisis fisicoquímicos. Una simple mirada a sus manuales de usuario nos lleva a considerar como equipos con pequeñas variaciones en su configuración y prestaciones han pasado a tener unos abultados libros de instrucciones ocupados en la descripción del software.

Esto ha obligado al usuario a extender su campo de trabajo necesitando hacerse con unos conocimientos informáticos, que normalmente no poseía, y que le condicionan el uso del equipo analítico. Por supuesto que esto no es perjudicial, pero si complica la instrumentación al añadir sistemas de conexión, interfases, puertos, ordenadores, impresoras, sistemas operativos y programas que no siempre tienen la compatibilidad anunciada y necesaria.

A mi entender este no es el mayor problema de esta innovación, que sin duda potencia a los equipos, el peligro radica en la pérdida de la realidad fisicoquímica de los procesos analíticos por parte de los usuarios, que llegan a fiar al equipo y a los métodos creados la obtención de los resultados, cuando son los procesos citados el centro de gravedad de la técnica aplicada y lo que nunca debemos dejar de conocer y controlar.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) armijo castro f. 1992. Tendencias en las técnicas analíticas de las aguas. Jornadas de aguas minerales y mineromedicinales de España. Instituto Tecnológico Geominero. 5-3 a 5.20.
- (2) Greenberg Arnold E., Clesceri Lenore S., Eaton Andrew D. 1992. Standards Methods.A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. Washington (USA).
- (3) Greenberg Arnold E., Clesceri Lenore S., Eaton Andrew D. 1998. Standards Methods.A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. Washington (USA).
- (4) PONSATI J.M. 1983 Origen de las partículas. Instituto Universitario de Farmacia Industrial. Madrid. 69-90.
- (5) Keever CH. Y JACCARINO RICHARD 1993 Should Turbidity be the Prime Measure of Clarity. Water Conditioning & Purification. July 58-63.
- (6) BARTH HOWARD G.(Editor). 1984. Modern methods of Particle Size Analysis. John Willey & Sons. New York.
- (7) ANÓNIMO. 1994 Modern Plarographic and Voltammetric Analysis. Amel Instrument Milano.
- (8) SMALL HAMISH. 1990 Ion Chromatography. Plenum Press. New York.
- (9) WEISS JOACHIM. 1986 Handbook of Ion Chromatography. Dionex Corporation. Sunnyvale, California.
- (10) SANCHEZ M. y FLORIANO M. 1992. Determinación de Cromo hexavalente en aguas por cromatografía iónica. Serie Química Analítica Ambiental QAA 0313-1.
- (11) ANÓNIMO. 1993 The San ^{plus} Segemented Flow Analyzer Water Analysis and its Applications. Skalar Your Partner in Chemistry Automation. Holanda.
- (12) FURMAN WILLIAM B. 1976. Continuous flow analysis. Theory and practice. Marcel Dekker.
- (13) OLECHNO J.D., TSO J. M. Y., THAYER J. WAINRIGT. 1991. Capillary Electrophoresis. International Laboratory. April 41-50.
- (14) DECHERT R., CERNY J.C. y BARLETT R. H. 1990. Measurement of elemental Nitrogen by Chemiluminiscence. Journal of Parenteral and Enteral Nutrition. 44, N° 2 195-198.
- (15) Mc ELROY WILLIAM, SELIGER HOWARD H. 1962. Bioluminiscencia. La Célula Viva. Editorial Blume. Madrid.
- (16) CABEZAS FERNANDEZ DEL CAMPO JOSÉ A. 1984. Quimiluminiscencia y Bioluminiscencia. Investigación y Ciencia N° 90. 48-50.
- (17) DUOGLAS A.SKOOG, DONALD M.WEST, JAMES HOLLER F. 1963 Fundamentals of Analytical Chemistry. Fifth Edition.

ANEXO I
LÍMITES DE detección DE LA ICP / MS

ELEMENTO	MASA	LIMITE detección µg/L
Ag	107	0,003
Ag	109	0,002
Al	27	0,03
As	75	0,025
Ba	135	0,008
Be	9	0,025
Cd	111	0,006
Cd	114	0,003
Co	59	0,002
Cr	52	0,004
Cr	53	0,003
Cu	63	0,003
Cu	65	0,004
Mn	55	0,002
Mo	98	0,003
Ni	60	0,004
Ni	62	0,025
Pb	208	0,005
Sb	121	0,07
Sb	123	0,07
Sé	77	0,093
Se	82	0,064
Sr	88	0,001
Tl	203	0,03
Tl	205	0,03
U	235	0,032
U	238	0,001
V	51	0,02
Zn	66	0,017
Zn	68	0,020

ANEXO II
análisis POR ESPECTROSCOPIA DE absorción Y EMISION DE METALES
Limite de detección µg/L (ppb)

ELEMENTO	EAA con llama	EAA electrotérmico	ICP	ICP/MS
Ag	10	0,2	7	0,002
Al	100	3	40	0,03
As		1	50	0,025
Au	10			
Ba	30	2	2	0,008
Be	5	0,2	0,3	0,025
Bo			5	
Bi	60			
Ca	3		10	
Cd	2	0,1	4	0,003
Co	30	1	7	0,02
Cr	20	2	7	0,04
Cs	20			
Cu	10	1	6	0,003
Fe	20	1	7	
Ir	600			
K	5		100	
Li	2		4	
Mg	0,5		30	
Mn	10	0,2	2	0,02
Mo	100	1	8	0,003
Na	2		30	
Ni	20	1	15	0,04
Os	80			
Pb	50	1	40	0,005
Pt	100			
Rh	500			
Ru	70			
Sb	70	3	30	0,07
Se		2	75	0,064
Si	300		20	
Sn	800	5		
Sr	30		0,5	0,001
Ti	300			
Tl			40	0,03
U				0,001
V	200		8	0,02
Zn	5		2	0,017