

# DETERMINACIÓ DE METALLS EN AEROSOLS ATMOSFÈRICS PEL MÈTODE DE COMBUSTIÓ EN MATRÀS TANCAT\*

per

*MONTSERAT LLAURADÓ I TARRAGÓ*

Departament de Química Analítica. Facultat de Química.  
Universitat de Barcelona

## SUMMARY

In this work a new filter destruction method for the determination of metals in atmospheric aerosols is proposed. This method is based with the closed flask combustion for mixed cellulose esters filters decomposition. For this purpose optimum operating conditions are established. The results obtained by the new method are compared with those found by wet attack (recommended for standard methods).

The accuracy and precision of the proposed method using AAS for the measurements is given.

The method proposed is rapid, has a low reagent contamination, has a low cost and is simple.

This method has been employed to the determination of Pb, Cu, Fe and Mn in atmospheric aerosols in Pedralbes area from Barcelona.

\* Aquest treball ha estat presentat el gener de 1985 per a accedir al Grau de Llicenciat en Ciències Químiques i ha estat dut a terme al Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, sota la direcció de la Dra. Gemma Rauret i Dalmau, catedràtica, i la Dra. Roser Rubio i Rovira, professora titular de l'esmentat Departament.

## 1. OBJECTE DEL TREBALL

L'objecte d'aquest treball ha estat l'establiment d'un mètode ràpid, simple i de baix cost, basat en la combustió en matràs tancat per al tractament dels filtres d'esters de cel·lulosa emprats en l'anàlisi de metalls en mostres d'aerosols atmosfèrics, que permeti d'ésser utilitzat quan calgui fer un nombre elevat de determinacions.

Hom estudia els principals factors que afecten el procediment, i compara el mètode, aplicat a la determinació de Pb, Cu, Fe i Mn, amb el que utilitza un tractament per digestió àcida, recomanat pels mètodes estàndards.

Hom determina els continguts dels metalls esmentats en els aerosols atmosfèrics captats en la zona de Pedralbes de Barcelona en el període octubre 83 - maig 84.

## 2. INTRODUCCIÓ

Un dels elements potencialment més tòxics en els aerosols atmosfèrics són els metalls pesants. D'una banda, la seva toxicitat és proporcional a la grandària de les partícules i, d'una altra, a la forma química en què es troben.

Dins l'organisme, els metalls poden unir-se a lligands que continguin àtoms de S, O o N tot produint alteracions en els àcids nucleics, proteïnes i enzims.

Llur acumulació té lloc en els òrgans purificadors del cos humà, com són el fetge i els ronyons.

Les traces de metalls pesants més freqüentment trobades a l'atmosfera són Hg, As, Se, Cd, Cr, V, Be, Pb i Cu. A part de la perillositat d'arribar en petites quantitats al sistema respiratori humà, també poden causar altres trastorns als éssers humans ja que aquests metalls actuen com a catalitzadors de reaccions fotoquímiques a l'atmosfera, els productes de les quals passen com a contaminants a les cadenes dels aliments en ésser eliminats de l'atmosfera per la pluja.

Per tant, és important la identificació de l'espècie química i la forma física dels metalls presents en els aerosols atmosfèrics de cara a llurs efectes potencials.

Un dels aspectes que més pot ajudar a combatre els efectes perjudicials dels metalls pesants a l'organisme és evitar llur acumulació en l'atmosfera. Són, per tant, de gran interès social les anàlisis acurades i freqüents del contingut d'aquests elements perillosos en els aerosols atmosfèrics. Aquestes anàlisis comporten l'establiment d'una xarxa de presa de mostres, i l'elecció del tipus de captador a emprar per a la presa

de mostres, del tipus de filtre a emprar, del mètode d'atac dels filtres emprats i del mètode de determinació final dels continguts en metalls pesants presents en els aerosols atmosfèrics.

### 2.1. *Mètodes de presa de mostres*

En la determinació de metalls en aerosols atmosfèrics un dels aspectes que té molta importància és la presa de mostres. Cal tenir molta precaució en l'elecció del mètode.

La major part dels contaminants metàl·lics es troben en l'ambient en forma de matèria particulada, ja sigui en forma de pols, de fum o de boira. El mitjà de captació més generalitzat és el de filtració emprant captadors d'alt volum o de baix volum, els quals fan circular l'aire a través d'un filtre. Els avantatges d'aquest mètode de presa de mostres són la simplicitat, el baix cost i la facilitat de guardar la mostra.

Un altre mètode emprat per a la recol·lecció de partícules és la impactació inercial.<sup>1</sup>

Una altra tècnica emprada per a la recol·lecció de traces de metalls en mostres d'aire és la precipitació electrostàtica. Aquesta té l'avantatge que és possible de recol·lectar partícules més petites que no pas per filtració, impactació o centrifugació. D'altra banda té el desavantatge que l'equipament és bastant complicat i car.

Hi ha contaminants metàl·lics que es presenten sota altres formes físiques, com ara en estat de vapor,<sup>2</sup> o en estat gasós. El mitjà de captació emprat per a aquest tipus de contaminants metàl·lics és la circulació d'un volum d'aire a través de solucions absorbents col·locades en "impingers" o bé de sòlids absorbents.

### 2.2. *Tipus de filtres*

Un dels aspectes que cal tenir en consideració a l'hora de fer l'anàlisi de metalls en les partícules en suspensió és l'elecció del tipus de filtre.

Els filtres més emprats per a la presa de mostres de partícules atmosfèriques són els de fibra de vidre,<sup>3</sup> de poliestirè<sup>4</sup> i els de membrana.<sup>5</sup> També són emprats alguna vegada els filtres de membrana de cel·lulosa<sup>6</sup> i els de membrana metàl·lica.

Un dels inconvenients dels filtres de fibra de vidre és llur contingut en traces de metalls pesants tals com Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Ti, Cd, Zn, Pb, Rb, Mn, As, Be, Na, K, etc., a més dels elements majoritaris com Si, B, Al, Ca i Mg.

Pel que fa als filtres de poliestirè, llur contingut en metalls pesants

és molt petit, però cal tenir precaucions durant la pesada a causa de l'alta higroscopicitat d'aquest tipus de filtre.

Els filtres de membrana consisteixen en derivats de la cel·lulosa, generalment nitrocel·lulosa o acetilcel·lulosa. Son assequibles en diverses grandàries de porus, la grandària dels quals és bastant uniforme. Els més adequats per a la recollida de pols atmosfèrica suspesa són els de  $0.8 \mu\text{m}$ . de grandària de porus. L'ur contingut en cendres és baix.

Els filtres de membrana d'Ag contenen quantitats mínimes d'impureses.

Pel que fa als filtres de fibra de cel·lulosa cal dir que l'ur contingut en metalls pesants és negligible, però presenten una alta higroscopicitat. Són especialment utilitzats en el cas del mostreig per a l'anàlisi d'activació neutrònica.

### 2.3. *Mètodes de tractament dels filtres*

La determinació de metalls en aerosols atmosfèrics, té com a fase prèvia obligada l'atac del filtre on ha estat duta a terme la presa de mostra, per tal de posar-la en solució.

Actualment hom emprava diversos mètodes per a atacar el filtre, els quals poden ésser classificats en dos grups segons que es basin en la combustió per via seca o en l'atac àcid per via humida.

Dins els mètodes considerats de via seca hom aplica dues tècniques ben diferenciades: la combustió en un forn elèctric a temperatura moderada ( $450\text{-}500^\circ\text{C}$ )<sup>7</sup> i la combustió a baixa temperatura amb corrent de plasma d'oxigen.<sup>8</sup>

El primer mètode és lent i no dona bons resultats per a la determinació de metalls volàtils presents en els aerosols atmosfèrics. El segon mètode dona bons resultats, però també és lent i requereix un aparell de cost elevat que no és a l'abast de molts laboratoris o centres de control.

Dins els mètodes considerats de via humida,<sup>9</sup> els diversos procediments es diferencien pel tipus i concentració de les mescles àcides emprades. Tots ells són lents i presenten el perill de possible contaminació de la mostra per part dels reactius emprats, ja que té lloc el tractament d'una quantitat de mostra petita amb un volum elevat de mescla àcida.

### 2.4. *Mètodes de determinació de Pb, Cu, Fe, Mn*

En els últims anys les tècniques per a l'anàlisi de metalls han estat molt millorades a causa del fort augment de la instrumentació.

Han estat descrits diversos mètodes per a l'anàlisi de metalls en

l'aire,<sup>10</sup> incloent-hi la fluorescència per raigs-X,<sup>11</sup> activació neutrònica,<sup>12</sup> "anodic-stripping voltametry",<sup>13</sup> espectrometria de masses,<sup>14</sup> difracció de raigs-X<sup>15</sup> i tècniques d'espectroscòpia atòmica,<sup>16</sup> cadascun d'ells té els seus avantatges i desavantatges.

La tècnica més freqüentment emprada per a l'anàlisi de traces de metalls en l'atmosfera és l'espectroscòpia d'absorció atòmica. Aquesta tècnica ofereix molts avantatges per sobre de les altres en termes de rapidesa, sensibilitat, nombre d'elements als quals és aplicable, precisió, exactitud, automatització i cost. Un desavantatge de l'espectroscòpia d'absorció atòmica que utilitza la flama com a font tèrmica és la dificultat de l'anàlisi de sòlids, per bé que hom ha intentat d'introduir mostra d'aire amb partícules contaminants directament al fornidor del cremador.<sup>17</sup>

Una alternativa a la flama com a font és l'atomitzador electro-tèrmic.<sup>18</sup>

Altres fonts tèrmiques que provoquen l'atomització de la mostra i que reben el nom genèric de "sense flama" (AAS flameless) són: el forn de grafit, "tantalum boat", "delves cup", "carbon rod atomizer".<sup>19</sup> El fet de treballar amb fonts d'excitació que no siguin la flama porta a límits de detecció més baixos.

Una altra tècnica de gran sensibilitat però poc utilitzada en l'anàlisi de metalls i els seus composts (possiblement a causa de la falta de sistemes comercials disponibles) és la fluorescència atòmica.<sup>20</sup>

Per a l'anàlisi de Hg en l'aire hom utilitza el mètode del vapor fred per AAS.

L'espectroscòpia d'emissió atòmica ha tingut molta aplicació en l'anàlisi multielemental, encara que també ha trobat molta aplicació en el cas de l'anàlisi d'un sol element. Aquesta tècnica empra com a fonts d'excitació la flama, la guspira, el plasma i l'arc. Un dels avantatges d'aquesta tècnica emprant com a font el plasma és la determinació de certs no-metalls tals com: halògens, fosforurs, sulfurs i carboni, que no poden ésser determinats per absorció atòmica.

Una altra tècnica ampliament utilitzada en l'anàlisi de metalls en aerosols atmosfèrics és l'anàlisi per emissió de raigs-X. En aquest cas té molta influència el tipus de filtre emprat en la presa de mostres i a més té el desavantatge que la preparació de patrons en forma de pel·lícules primes és difícil.

### 3. EXPERIMENTACIÓ

#### 3.1. Instrumentació

\* Captador d'alt volum, model núm. 650 Sierra-Misco.

- \* Filtres de membrana MF MILLIPORE de  $0.8 \mu\text{m}$ . de grandària de porus, que són barreja d'esters de cel·lulosa.
- \* Tap amb suport per a la mostra de vidre Pyrex. Fig. 1.
- \* Matràs en forma de pera d'un litre de cabuda.
- \* Espectrofotòmetre d'absorció atòmica de doble feix, Perkin-Elmer, model 4000. Amb làmpades de càtode buit per a cadascun dels metalls.



Fig. 1. Tap de vidre pyrex amb suport per a la mostra.

### 3.2. Reactius

- \* Aigua bidestil·lada.
- \* Solució de  $\text{HNO}_3$  10:100, Scharlau p.a.
- \* Solució mare de Pb que conté  $1.106 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb, preparada a partir de  $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (Merck) i estandaritzada per complexometria.
- \* Solució mare de Cu que conté  $1.043 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu, preparada per electrodeposició sobre càtode de Pt d'una solució de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck) i posterior redissolució amb  $\text{HNO}_3$  1:1.
- \* Solució mare de Fe que conté  $944,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe, preparada a partir de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) i posterior estandarització amb solució de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  patró.
- \* Solució mare de Mn que conté  $981,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Mn preparada a partir de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) i estandaritzada per complexometria.

Totes les solucions mares foren guardades a temperatura ambient, en flascons de plàstic, prèvia addició de  $\text{HNO}_3$  p.a. (Scharlau) fins a un pH al voltant de 2.

### 3.3. Factors que influeixen en la quantitat de mostra col·lectada

La quantitat de mostra col·lectada és funció del flux que permeti l'aparell, dels filtres emprats, de l'àrea del filtre i del temps de presa de mostra; però a més d'aquests paràmetres hi ha altres factors que hi tenen una influència notable. Aquests són:

- \* Meteorologia
- \* Lloc i alçada de la presa de mostra.

#### 3.3.1. Meteorologia

La meteorologia és un factor summament important en la quantitat de mostra col·lectada. Així hom observa que els dies de pluja o vent, és a dir, dies de contaminació baixa, la quantitat de mostra col·lectada és molt inferior a la dels dies normals o a la dels dies de contaminació elevada. A la taula I hom pot veure la variació de la quantitat de mostra col·lectada segons la meteorologia.

TAULA I

Variació de la quantitat de mostra col·lectada segons la meteorologia ( $\mu\text{g m}^{-3}$  d'aire)

| Dies contaminació baixa | Dies contaminació alta |
|-------------------------|------------------------|
| 37.4                    | 124.5                  |
| 28.0                    | 111.6                  |
| 43.3                    | 94.8                   |
| 17.9                    | 76.3                   |
| 55.4                    | 112.5                  |
| 45.4                    | 123.0                  |
| 62.1                    | 103.7                  |
| 28.0                    | 98.0                   |
| 24.3                    | 137.9                  |
| 68.2                    | 157.5                  |
| 33.2                    | 112.8                  |
| 14.2                    | 124.3                  |
|                         | 169.7                  |

### 3.3.2. Lloc i alçada de la presa de mostra

Un altre dels factors que cal tenir en compte a l'hora de la presa de mostra és el lloc i alçada on cal dur-la a terme.

En iniciar aquest treball hom prengué una mostra d'aire a l'interior del departament i una altra a l'exterior, essent la quantitat de mostra col·lectada de 14.19 i 33.24  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivament; cal tenir en compte, a més, una diferència d'alçada de tres plantes.

Al llarg de tot el treball fou duta a terme la presa de mostres a dues alçades diferents, a nivell de l'Avinguda Diagonal i a la tercera planta de la Facultat de Química; els captadors foren col·locats en línia vertical per tal de poder fer un estudi més comparatiu de la quantitat de mostra col·lectada segons la diferència d'alçada. A la taula II hom pot veure la variació de la quantitat de mostra col·lectada a les dues alçades.

TAULA II

Quantitat de mostra col·lectada a dues alçades diferents ( $\mu\text{g m}^{-3}$  d'aire)

| Dia      | A     | B     | % B/A |
|----------|-------|-------|-------|
| 24-11-83 | 169.7 | 124.3 | 73.2  |
| 30-11-83 | 68.2  | 24.3  | 35.6  |
| 1-12-83  | 157.5 | 112.8 | 71.6  |
| 2-12-83  | 137.9 | 98.0  | 71.1  |
| 1-02-84  | 37.4  | 28.0  | 74.9  |
| 15-03-84 | 55.4  | 17.9  | 32.3  |
| 4-04-84  | 94.8  | 27.9  | 29.4  |
| 9-04-84  | 76.3  | 68.2  | 89.3  |

A – Av. Diagonal

B – 3<sup>a</sup> planta

## 4. ESTABLIMENT DE LES CONDICIONS ÒPTIMES PER A LA COMBUSTIÓ EN MATRÀS TANCAT

El fet que el temps d'anàlisi és un factor important a l'hora de dur a terme una anàlisi de control, ens portà a buscar un nou mètode de tractament dels filtres que comportés una millora tant pel que fa al temps d'atac com per a l'exactitud del mètode.



En el present treball hom proposa d'aplicar el mètode de combustió en matràs tancat, segons la tècnica de Schöniger,<sup>22</sup> per atacar les mostres, pel fet que, essent un mètode microanalític ben conegut en altres àrees de treball, requereix quantitats petites de mostra i permet d'escurçar el temps d'anàlisi.

Per tal de dur a terme aquest estudi fou necessari optimitzar els paràmetres següents:

- \* Efecte del suport de platí
- \* Volum del recipient
- \* Quantitat de mostra
- \* Quantitat d'oxigen
- \* Volum i concentració de la solució absorbent.

#### 4.1. *Efecte del suport de platí*

Estudis previs<sup>23</sup> havien demostrat que la recuperació del Pb quan hom emprava per a la combustió un matràs de Schöniger proveït d'una reixeta de Pt, no era completa, la qual cosa fou atribuïda a la formació d'un aliatge Pb-Pt. Posteriorment hom assajà d'emprar fil de Pt suficientment llarg per a poder retenir el filtre amb la mostra formant una espiral al voltant; d'aquesta manera disminuïa d'una manera important la superfície de contacte i, en conseqüència, la possibilitat de formació de l'aliatge.

Estudis previs ens portaren a dissenyar el tap de vidre pyrex mostrat a la figura 1, el qual va proveït d'una anella on es col·loca la mostra, el diàmetre de la qual cal que no sigui inferior a 8mm per tal que la combustió de la mostra emprada sigui completa.

#### 4.2. *Volum del recipient*

A causa del l'elevat volum de gasos que es formen durant el procés de combustió, convé emprar un recipient de cabuda elevada. D'altra banda, en augmentar el volum del recipient augmenta també la superfície, la qual cosa pot portar a una possible pèrdua de l'analit per adsorció sobre els punts actius del vidre. Foren assajats matrassos de 0.5 i 1 l per a mostres d'1/11 de filtre i hom decidí d'emprar el d'1 l pel fet que amb el de 0.5 l hom obtenia una forta pressió a l'inici de la combustió, la qual cosa feia difícil de tancar el matràs. El matràs utilitzat fou de forma de pera per tal de no tenir punts més febles als augments de pressió en el recipient.

### 4.3. *Quantitat de mostra*

Un altre dels paràmetres estudiats fou l'efecte que sobre la combustió tenia la quantitat de mostra col·lectada.

Per la facilitat amb què es cremen els filtres emprats, hom cregué convenient un temps de captació de pols atmosfèrica de 24 h. Hom observà que per a un temps inferior la combustió era molt ràpida, i per a temps més grans aquesta era controlable, però en aquest cas la quantitat de  $\text{SiO}_2$  col·lectada era molt més gran i això ens podia portar a problemes d'obturació a l'entrada del cremador en la determinació final per A.A.S.

### 4.4. *Volum i concentració de la solució absorbent*

Un altre dels paràmetres que hom cregué necessari d'optimitzar fou el volum de la solució absorbent emprada, així com la concentració.

La finalitat d'optimitzar aquests paràmetres fou la de disminuir al màxim els punts actius del vidre impregnant les parets del recipient, i disminuir el temps d'absorció dels gasos de la combustió.

Hom veié que era suficient un volum de 25 ml i una concentració 10:100 de  $\text{HNO}_3$  com a solució absorbent; amb aquestes condicions el temps d'atac de la mostra era de 20 minuts.

### 4.5. *Quantitat d'oxigen*

A causa de la fàcil combustió dels filtres emprats hom intentà de dur a terme la combustió sense introduir, en el matràs, una petita quantitat d'oxigen, però així hom obtenia combustions incompletes. Això ens portà a introduir una quantitat d'oxigen abans d'iniciar la combustió.

## 5. DETERMINACIÓ DE Pb, Cu, Fe i Mn EN MOSTRES REALS D'AIRE

Al llarg de tot aquest treball per a la determinació de Pb, Cu, Fe i Mn en aerosols atmosfèrics per AAS, hom dugué a terme un estudi comparatiu entre els dos mètodes emprats per a l'atac del filtre; el mètode de digestió àcida, agafat com a mètode estàndard essent el més emprat per la NIOSH,<sup>24</sup> APHA<sup>25</sup> i una gran part d'autors, i el mètode de combustió en matràs tancat proposat en aquest treball.

### 5.1. *Atac del filtre per combustió en matràs tancat*

En el matràs en forma de pera d'1 l de volum proveït del tap de vidre pyrex amb suport per a la mostra, hom posa 25.00 ml de  $\text{HNO}_3$  10:100. La mostra és col·locada en l'anella del tap, suport de mostres; seguidament hom introdueix una petita quantitat d'oxigen dins el matràs, i s'inicia la combustió amb l'ajut d'una flama i una petita metxa de paper Whatman núm. 41; cal tapar el matràs i, un cop ha tingut lloc la combustió total de la mostra, agitar-lo i deixar que els gasos producte de la combustió siguin absorbits. Finalment hom fa el mesurament per AAS. La durada de l'atac és d'uns 20 minuts.

### 5.2. *Atac del filtre per digestió àcida*

Hom col·loca la mostra en càpsules de porcellana de fons pla i hi addiciona 3 ml de  $\text{HNO}_3$  conc.; això és escalfat a  $140^\circ\text{C}$  al bany de sorra fins a reduir el volum a uns 0.5 ml, i hom repeteix tres vegades el pas anterior, tot mantenint les càpsules tapades per vidres de rellotge. L'última vegada hom ho deixa evaporar a sequedat. Hom segueix el tractament a la mufla a  $400^\circ\text{C}$  fins que n'obté un residu blanc. Cal deixar-ho refredar i dissoldre el residu amb la mínima quantitat de  $\text{HNO}_3$  conc., tot rentant el vidre de rellotge. Finalment hom ho porta a un volum de 25.00 ml, amb  $\text{HNO}_3$  10:100 i fan els mesuraments per AAS. La durada de l'atac és de 4 hores o més.

## 6. RESULTATS

Tots els resultats foren obtinguts emprant les rectes de calibratge corresponents.

Cadascun dels resultats corresponents al contingut en metall en el filtre és el valor mitjà de les lectures de 5 tires ( $2 \times 20 \text{ cm}^2$ ) d'un mateix filtre.

La recuperació és referida al valor obtingut per digestió àcida, ja que és agafada com a mètode estàndard en aquest treball.

A continuació hom mostra la recuperació i precisió obtingudes per als metalls estudiats.

La concentració de Pb en les mostres d'aerosols atmosfèrics analitzats va des de 0.70 fins a  $1.63 \mu\text{g m}^{-3}$  d'aire. Els resultats que hom obté per a la recuperació mostren una elevada concordança per ambdós mètodes (taula III).

TAULA III

Concentració de Pb en els aerosols atmosfèrics i recuperació

| filtre | $\bar{X}_{d,a}$ | $\bar{X}_{m,t}$ | % Recuperació |
|--------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1      | 1.19            | 1.05            | 82.2          |
| 2      | 1.01            | 1.15            | 113.9         |
| 3      | 1.49            | 1.33            | 89.3          |
| 4      | 1.63            | 1.40            | 85.9          |
| 5      | 0.73            | 0.68            | 93.2          |
| 6      | 1.07            | 1.16            | 108.4         |
| 7      | 0.75            | 0.98            | 130.7         |
| 8      | 1.46            | 1.32            | 90.4          |
| 9      | 0.70            | 0.66            | 94.3          |
| 10     | 0.83            | 0.81            | 98.9          |
| 11     | 1.01            | 0.92            | 91.1          |
| 12     | 0.97            | 1.16            | 119.6         |

 $\bar{X}_{d,a}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per digestió àcida,  $\mu\text{g m}^{-3}$  $\bar{X}_{m,t}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per matràs tancat,  $\mu\text{g m}^{-3}$ 

TAULA IV

Concentració de Cu en els aerosols atmosfèrics i recuperació

| Filtre | $\bar{X}_{d,a}$ | $\bar{X}_{m,t}$ | % Recuperació |
|--------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1      | 0.39            | 0.30            | 76.87         |
| 2      | 0.33            | 0.26            | 78.79         |
| 3      | 0.36            | 0.31            | 86.11         |
| 4      | 0.42            | 0.34            | 80.95         |
| 5      | 0.32            | 0.25            | 78.13         |
| 6      | 0.42            | 0.29            | 68.71         |
| 7      | 0.25            | 0.16            | 64.00         |
| 8      | 0.41            | 0.36            | 87.80         |
| 9      | 0.52            | 0.48            | 92.31         |

 $\bar{X}_{d,a}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per digestió àcida,  $\mu\text{g m}^{-3}$ . $\bar{X}_{m,t}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per matràs tancat,  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Pel que fa al Cu les concentracions van des de 0.26 fins a 0.52  $\mu\text{g m}^{-3}$  d'aire. Els resultats obtinguts en la recuperació són de l'ordre del 80% (taula IV).

En el cas del Fe les concentracions van des d'1.37 fins a 2.92  $\mu\text{g m}^{-3}$  d'aire. Els resultats obtinguts en la recuperació són més baixos que en els casos anteriors (taula V).

Pel que fa al Mn les concentracions són molt més baixes, de l'ordre de 0.40 a 0.15  $\mu\text{g m}^{-3}$  d'aire. Pel que fa a la recuperació, hom observa també una elevada concordança per ambdós mètodes (taula VI).

TAULA V

Concentració de Fe en els aerosols atmosfèrics i recuperació

| Filtre | $\bar{X}_{d.a}$ | $\bar{X}_{m.t}$ | % Recuperació |
|--------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1      | 1.85            | 1.63            | 88.07         |
| 2      | 1.54            | 1.67            | 108.44        |
| 3      | 1.95            | 0.90            | 46.19         |
| 4      | 1.37            | 1.13            | 82.31         |
| 5      | 1.49            | 1.01            | 68.11         |
| 6      | 2.39            | 1.84            | 75.73         |
| 7      | 2.92            | 2.41            | 82.99         |

$\bar{X}_{d.a}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per digestió àcida,  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

$\bar{X}_{m.t}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per matràs tancat,  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

TAULA VI

Concentració de Mn en els aerosols atmosfèrics i recuperació

| Filtre | $\bar{X}_{d.a}$ | $\bar{X}_{m.t}$ | % Recuperació |
|--------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1      | 0.09            | 0.08            | 86.85         |
| 2      | 0.10            | 0.10            | 102.42        |
| 3      | 0.04            | 0.05            | 114.30        |
| 4      | 0.06            | 0.03            | 57.34         |
| 5      | 0.10            | 0.10            | 99.95         |
| 6      | 0.15            | 0.16            | 104.96        |

$\bar{X}_{d.a}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per digestió àcida,  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

$\bar{X}_{m.t}$  – valor mitjà de 5 tires d'un mateix filtre per matràs tancat,  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

TAULA VII

Precisió del Pb

| Filtre | % RSD <sub>d.a</sub> | % RSD <sub>m.t</sub> |
|--------|----------------------|----------------------|
| 1      | 2.58                 | 6.33                 |
| 2      | 10.53                | 8.20                 |
| 3      | 6.35                 | 1.73                 |
| 4      | 3.15                 | 7.67                 |
| 5      | 5.56                 | 7.57                 |
| 6      | 9.93                 | 8.61                 |
| 7      | 18.85                | 12.24                |
| 8      | 2.78                 | 3.48                 |
| 9      | 3.27                 | 4.74                 |
| 10     | 8.98                 | 7.32                 |
| 11     | 1.43                 | 2.92                 |
| 12     | 3.97                 | 3.60                 |

% RSD<sub>d.a</sub> — % desviació estàndard relativa, digestió àcida.

% RSD<sub>m.t</sub> — % desviació estàndard relativa, matrès tancat.

TAULA VIII

Precisió del Cu

| Filtre | % RSD <sub>d.a</sub> | % RSD <sub>m.t</sub> |
|--------|----------------------|----------------------|
| 1      | 4.46                 | 10.23                |
| 2      | 7.49                 | 11.97                |
| 3      | 9.39                 | 10.72                |
| 4      | 11.52                | 18.47                |
| 5      | 6.73                 | 6.12                 |
| 6      | 8.84                 | 1.50                 |
| 7      | 18.31                | 16.98                |
| 8      | 4.24                 | 5.85                 |
| 9      | 2.10                 | 3.63                 |

% RSD<sub>d.a</sub> — % desviació estàndard relativa, digestió àcida.

% RSD<sub>m.t</sub> — % desviació estàndard relativa, matrès tancat.

En les taules VII, VIII, IX i X hom mostra el % RDS obtingut per a cadascun dels metalls estudiats i per a cadascun dels mètodes emprats en el present treball. Per als metalls Pb i Cu el % RDS és del mateix ordre per ambdós mètodes; per al cas del Fe és més gran en el cas dels mètodes de combustió en matràs tancat, i en el cas del Mn hom obtén valors més grans que en els anteriors per ambdós mètodes.

TAULA IX

Precisió del Fe

| Filtre | % RSD <sub>d.a</sub> | % RSD <sub>m.t</sub> |
|--------|----------------------|----------------------|
| 1      | 6.73                 | 17.25                |
| 2      | 5.86                 | 44.93                |
| 3      | 3.36                 | 11.88                |
| 4      | 7.60                 | 8.90                 |
| 5      | 9.05                 | 13.64                |
| 6      | 6.84                 | 20.81                |
| 7      | 3.26                 | 9.86                 |

% RSD<sub>d.a</sub> — % desviació estàndard relativa, digestió àcida.

% RSD<sub>m.t</sub> — % desviació estàndard relativa, matràs tancat.

TAULA X

Precisió del Mn

| Filtre | % RSD <sub>d.a</sub> | % RSD <sub>m.t</sub> |
|--------|----------------------|----------------------|
| 1      | 27.55                | 40.74                |
| 2      | 48.94                | 31.58                |
| 3      | 60.00                | 93.75                |
| 4      | 41.60                | 18.88                |
| 5      | 14.42                | 32.45                |
| 6      | 14.92                | 5.34                 |

% RSD<sub>d.a</sub> — % desviació estàndard relativa, digestió àcida.

% RSD<sub>m.t</sub> — % desviació estàndard relativa, matràs tancat.

## 7. CONCLUSIONS

1. Han estat estudiats els factors que afecten la quantitat total de partícules col·lectades, com ara: lloc de presa de la mostra, diferents nivells d'alçada i condicions meteorològiques.

2. Han estat optimitzats els diferents paràmetres per a dur a terme el mètode de combustió en matràs tancat.

3. Hom ha comprovat l'interval de linealitat donat a la bibliografia per a la determinació dels metalls estudiats emprant la tècnica de AAS, i hi ha obtingut resultats concordants.

4. Han estat analitzats un nombre considerable de filtres contenint mostres d'aerosols atmosfèrics, preses a la zona de Pedralbes de Barcelona (Facultat de Química) en diferents dies, en el període octubre 83-maig 84. Per a aquesta anàlisi hom ha aplicat el mètode de combustió en matràs tancat que és estudiat en el present treball i el de digestió àcida recomanat pels mètodes estàndards.

— Els resultats que hom obté en la determinació de Pb mostren una elevada concordança per ambdós mètodes.

— En el cas del Cu, Fe i Mn, els resultats obtinguts mostren una recuperació més baixa, si bé el Mn presenta una millor concordança per ambdós mètodes.

Per a cada metall ha estat calculada la precisió obtinguda en les diferents determinacions emprant ambdós mètodes d'atac del filtre.

5. Els resultats que han estat obtinguts en diverses determinacions presenten una notable similitud amb els que hom troba a la bibliografia i que fan referència a altres àrees urbanes de diferents països.

6. Els estudis duts a terme permeten de proposar el mètode de tractament dels filtres per combustió en matràs tancat amb tap i suport de mostres de vidre pyrex, com a mètode nou per a la destrucció dels filtres d'esters de cel·lulosa en l'anàlisi de metalls en aerosols atmosfèrics.

Aquest mètode presenta avantatges respecte al mètode clàssic (mètode de Schöniger): evita el risc d'amalgamació, és més ràpid i empra un volum més baix de reactius i per tant evita el perill de contaminació per part d'aquest; si es compara amb l'atac àcid, té un cost molt inferior al mètode de calcinació a baixa temperatura i no té el perill de pèrdues per volatilització com passa amb la calcinació a 500°C. A més, la solució obtinguda pot ésser aspirada directament a la cambra de nebulització de l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica.



## BIBLIOGRAFIA

1. RAWLINGS, G.D., and COOPER, B.H. Jr.; "Sampling and Analysis of Trace Metals in Atmosphere", Texas A&M University, Department of Civil Engineering, Environmental Engineering Division, College Station.
2. COOPER, H.B.H., FOOTE, R.S., and RAWLINGS, G.D.; "Measurement of Mercury Vapor Concentrations in Urban Atmospheres": Presented at 1973 the Annual Meeting of the Instrument Society of America, Environment Sising and Applications Session, Houston, Texas (October 15, 1973).
3. BYRNE, R.E.; *Anal. Chim. Acta*, 151 (1983) 187-194.
4. BEGNOCHE, B.C., and RISBY, T.H.; *Anal. Chem.* 47(7) (1975) 1041-1045.
5. Method N<sup>o</sup> P&CAM 173, "General Procedure for Metals" Vol. 1 NIOSH.
6. BARFOOT, K.M., VARGAS-ABURTO, C., MacARTHUR, J.D., JAIDAR, A., GARCIA-SANTIBAÑEZ, F. and FUENTES-GEA, V.; *Atmospheric Environment* 18 (1984) 467-471.
7. OIKAWA, K., "Trace Analysis of Atmospheric Samples", J. Wiley N.Y. (1977) 64.
8. Method N<sup>o</sup> P&CAM 351, "Trace elements" Vol. 7 NIOSH.
9. Method N<sup>o</sup> P&CAM 351, "Trace elements" Vol. 7 NIOSH.
10. MALISSA, H.; "Analysis of Airborne Particles by Physical Methods", CRC Press, Florida (1978).
11. CAMP, D.C., COOPER, J.A. and RHODES, J.R.; *X-Ray Spectrom.*, 3 (1974) 47.
12. HARRISON, P.R., RAHN, S.S., DAMS, R., ROBBINS, J.A., WINCHESTER, J.W., BRAR, S.S., and NELSON, D.M.; *J. Air Poll. Control Assoc.*, 21 (1971) 563.
13. COLOVOS, G., WILSON, G.S. and MOYERS, J.; *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 457.
14. BROWN, R., JACOBS, M.L., and TAYLOR, H.E.; *Intern. Lab.*, Jan/Feb 1973, 32.
15. OLSON, K.W. and SKOGERBOE, R.K.; *Environ. Sci. Technol.* 9 (1975) 227.
16. Van LOON, J.C.; *Anal. Atom. Abs. Spectros.*, Academic Press, Nova York, (1980).
17. PRAGER, M.J. and SEITZ, W.R.; *Anal. Chem.*, 47 (1975) 148.
18. PRITTY, D., SNEDDON, J., McLEAN, A., BEZUR, L., and OTTAWAY, J.M., en preparació.
19. HUGUET, X. Tesina de llicenciatura. Fac. Quím. Univ. Barcelona.
20. SCOTT, J.E., and OTTAWAY, J.M.; *Analyst*, 106 (1981) 1076.
21. GILFRICH, J.V., BURKHALTER, P.G., and BIRKS, L.S.; *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2002.
22. MacDONALD; A.M.G., "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation" Ch. N. Reilley, Ed. J. Wiley N.Y. 1965.
23. BALDOMA, A.; Tesina de llicenciatura. Fac. Quím. Univ. Barcelona.

24. Method N<sup>o</sup> S341, "Lead and Inorganic Lead Compounds", Vol. 3 NIOSH.
25. APHA, Intersociety Committee "Methods of Air Sampling and Analysis" (Morris Katz, PhD, Ed. 1977 2<sup>nd</sup> ed.).