

METODOLOGIES D'ANÀLISI DE MICROPOL·LUENTS INORGÀNICS EN EL MEDI

per

*G. RAURET, R. RUBIO, L. PINEDA,
M. LLAURADÓ I J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ*

Departament de Química Analítica. Facultat de Química
Universitat de Barcelona

SUMMARY

The work includes the present situation of the methodologies and techniques used in the inorganic micropollutants studies in the environment. This work put on special emphasis in sampling, sampling conservation, preconcentration techniques and avoidance of sample pollution, analytical methods for cyanide and heavy metals determination in environment and in speciation of metals in solution and in solid phase. It describes shortly some aportations of the authors ion this kind of studies.

INTRODUCCIÓ

L'estudi del grau de pol·lució del medi requereix dades analítiques de qualitat i metodologies adients per a la presa de mostra, conservació i mesurament, per tal que els resultats obtinguts tinguin la fiabilitat necessària, puguin ésser comparats dins la comunitat internacional, permetin de prendre mesures que evitin riscos per a la salut i que no comportin a la llarga un cost massa elevat per a la indústria i l'Estat. A més, cal que hom pugui deduir-ne conclusions científiques vàlides. És per tant un tema d'interès l'estudi de noves metodologies analítiques que permetin d'assolir els objectius abans enumerats. Els estudis de pol·lució en el medi comprenen diverses etapes, totes elles igualment importants, les quals són recollides a la taula I.

Els microcontaminants que cal vigilar en el medi poden ésser classificats en tres grans grups: els inorgànics, els orgànics i els radionúclids. En aquest treball tractarem dels primers, i entre ells destacarem per llur toxicitat fins i tot a molt baixes concentracions, els cianurs i els metalls pesants.

TAULA I

 Criteris químics que cal considerar en els estudis mediambientals

- Comprensió del problema ambiental i elecció del mètode d'anàlisi.
 - Control de qualitat del laboratori:
 - Mostres de referència
 - Comparacions entre laboratoris
 - Protocol de presa de mostra i conservació.
 - Mesurament segons normes establertes.
 - Tractament de dades i establiment dels paràmetres de qualitat.
 - Avaluació del medi en funció de les dades obtingudes.
-

La E.P.A. (Environmental Protection Agency), en la seva llista de pol·luents prioritaris,¹ destaca vuit metalls pesants: arsènic, cadmi, crom, coure, plom, mercuri, níquel i zinc, com a elements que cal vigilar especialment en el medi. La O.M.S. recalca que els metalls que ténen més repercussió en la salut humana són el cadmi, el plom i el mercuri, i destaca la importància dels derivats alquil-mercurícs i la necessitat d'anitzar-los en organismes que s'alimenten per filtració, com els crustacis i moluscs.² Aquest fet palesa que no totes les formes químiques en què es troben els metalls pesants són igualment perilloses i que llur toxicitat està relacionada amb la forma química.

Algunes de les espècies químiques presents en el medi són considerades geoquímicament o bioquímicament inertes, enfront d'altres força actives i fàcilment assimilables pels organismes vius.³ Així doncs el tema de l'especiació o l'estudi de les formes químiques en les quals es troben els metalls pesants en solució o en fase sòlida és un tema al qual s'han adreçat molts esforços per tal d'establir metodologies que permetin de conèixer les espècies presents, com a primer pas per a predir la possible remobilització i transport de metalls pesants en el medi i aprofundir en els estudis sobre llur incorporació als organismes vius. El problema de les metodologies per a l'especiació ha estat abordat des de diversos angles, com és ara el dels models basats en equilibris químics, els quals a partir del coneixement de les constants d'equilibri i d'hipòtesis sobre les espècies químiques presents, estableixen l'equilibri de distribució de traces de metalls pesants entre els diferents complexos orgànics i inorgànics, que han estat tinguts en compte en establir el model.⁴⁻⁶ Per a compostos en solució també han estat utilitzats mètodes d'especiació que classifiquen les espècies en funció de llur grandària.³ Un altre

grup important de mètodes el constitueixen aquells que classifiquen les espècies tenint en compte la interacció dels metalls pesants amb diferents extractants com ara solucions de pH o de potencial redox conegut, solucions amb agents quelatants o bé pel comportament dels metalls enfront de l'elèctrode de mercuri en fer mesuraments voltamperomètrics.⁷

L'anàlisi de micropol·luents inorgànics en el medi no sempre disposa de metodologies o nòrmatives d'anàlisi prou ben establertes, la qual cosa comporta que cadascuna de les etapes de l'anàlisi sigui un camp obert a la recerca, tant pel que fa a la presa de mostra, com a la preparació, tractament o preconcentració, com al mesurament final de l'anàlit que hom vol determinar. En el present treball descriurem alguns d'aquests problemes, així com algunes de les aportacions que el Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona ha fet en aquest camp.

PRESA I CONSERVACIÓ DE LA MOSTRA

En l'anàlisi de mostres ambientals cal dedicar un interès especial a tots aquells factors que constitueixen la manipulació de la mostra des del moment que hom l'agafa fins a l'inici de l'anàlisi, tenint sempre en compte que, segons els microcontaminants que calgui determinar, el tipus de presa de mostra i de conservació haurà d'ésser diferent. L'interès per aquest tema queda palesat en els nombrosos treballs que hi fan referència, incloent-hi l'elecció dels punts, el disseny i tipus d'aparell que cal emprar, la neteja prèvia del material i la tècnica convenient segons el tipus de mostra; sobre aquest tema és interessant de citar alguns treballs per l'àmplia informació que contenen i que fan referència a mostres d'aigua de mar,^{8, 9} de sediments,^{10, 3} d'aerosols atmosfèrics^{11, 12} i d'aigües superficials¹³ o subterrànies.¹⁴

Convé no oblidar que en el procés de mostreig i conservació pot haver-hi variacions molt importants en paràmetres com ara el potencial redox, pH, alcalinitat o oxigen dissolt, paràmetres que tenen una especial rellevància en l'especiació de metalls i que aquestes variacions poden ésser de magnitud considerable segons que la mostra sigui presa en zones més o menys reductores, eutrofitzades, airejades, superficials o profundes. En un estudi sobre els paràmetres que es veuen més afectats pel tipus de mostreig d'aigües subterrànies¹⁵ i en el qual aplicàrem anàlisi multivariant, arribàrem a la conclusió que, segons que la presa de mostra hagués estat feta manualment o per bombament, la qualitat de les aigües quedava clarament diferenciada, i que els paràmetres més rellevants en aquesta diferenciació eren: alcalinitat, sulfats, pH, conductivitat, magnesi i sodi.

La dificultat d'obtenir una mostra representativa, especialment pel que fa a mostres heterogènies, és agreujada pels problemes que presenta la pre-

servació d'aquesta fins al moment de començar l'anàlisi per tal d'aconseguir que no hi hagi cap variació de les seves propietats. En molts casos el més aconsellable és de fer els mesuraments *in situ*, evitant que això representi una pèrdua en la qualitat dels mesuraments, tant pel que fa al calibratge dels instruments que hom hi empra com a la sensibilitat en les determinacions. Paràmetres clàssics que cal mesurar *in situ* són el pH, E_h , oxigen dissolt, alcalinitat i conductivitat. Actualment existeixen veritables laboratoris mòbils que permeten d'analitzar un nombre considerable de paràmetres sense transport ni conservació de la mostra, amb què hom obté una informació més real de la mostra analitzada.

Un tema complex i encara no ben resolt és el del mesurament del potencial redox en sistemes naturals, ja que moltes de les espècies orgàniques i inorgàniques que intervenen en els sistemes redox no estan distribuïdes d'una manera homogènia, a part dels diversos processos biològics que tenen lloc en el medi. Al nostre Departament¹⁶ estem estudiant sistemàticament l'optimització del parell electròdic, temps de resposta i condicionament de la mostra per al mesurament del E_h en sediments i aigües profundes, per tal d'efectuar mesuraments en condicions òptimes d'inalterabilitat dels sistemes.

Quan hom no disposa d'un bon laboratori mòbil, o quan no cal fer els mesuraments *in situ*, cal conservar la mostra abans d'efectuar l'anàlisi. En la conservació de la mostra és fonamental la influència del temps, la temperatura, l'addició de substàncies preservadores i el tipus de material del recipient, a causa dels processos d'adsorció que poden tenir lloc i les variacions del pH de la mostra si aquesta està en solució. Convé ací destacar les normes de la E.P.A.¹⁷ dictades per a la preservació de mostres d'aigua pel que fa a la determinació de micropol·luents. Cal tenir present, però, que en casos específics com pot ésser en l'anàlisi d'especiació de metalls, hom no pot seguir el mètode general, ni pot acidificar la mostra ja que les diferents espècies es veurien alterades i a més es pot produir la precipitació d'àcids húmics.⁷ Hom ha arribat actualment a aprofundir en aquest tema de tal manera que a la bibliografia es troben treballs dedicats a la preservació específica per a un determinat pol·luent, tal és el cas de la determinació de traces de Pb¹⁸ o de Hg en aigües.¹⁹

Pel que fa a la temperatura i temps de conservació són també molt nombrosos els estudis sobre el tema que fan referència a l'anàlisi de micropol·luents en aigües^{7, 20} o en mostres de sediments,^{21, 22} els quals tracten dels diversos tipus de recipients que cal utilitzar per a la conservació de les mostres, i del tipus de neteja recomanada, per tal de conèixer la influència d'aquests factors sobre l'alteració de la mostra. És interessant de citar alguns treballs on es comparen tipus de material i mètodes de neteja amb fenòmens d'adsorció i de contaminació.²³⁻²⁵ En aquest sentit, en un treball dut a terme en el nostre Departament sobre la comparació de mètodes espectroscòpics

en la determinació de metalls en aigües superficials,²⁶ hi ha inclòs un estudi sobre la conservació i estabilitat de les mostres al llarg del temps i a temperatures diferents (20° i - 11°), en el qual hom observa que aquest darrer paràmetre és molt menys influent que el temps de conservació.

TÈCNiques DE PRECONCENTRACIÓ I DE PREVENCIÓ DE CONTAMINACIÓ DE LES MOSTRES

Un aspecte extremadament delicat en l'anàlisi de micropol·luents inorgànics és l'ús de tècniques de preconcentració, que permeten assolir límits de detecció extremadament baixos, augmentar la precisió i exactitud dels resultats analítics, així com ampliar el camp d'aplicació de determinades tècniques. La preconcentració de vegades forma part del procés de presa de mostra, d'altres en canvi és duta a terme al laboratori abans d'iniciar l'anàlisi; en ambdós casos un aspecte que cal tenir en compte és la possibilitat de pèrdua d'elements traça, per la qual cosa convé de comprovar en cada cas la recuperació pels diferents compostos. Hi ha una sèrie de tècniques per a concentrar mostres de gran volum, com ara les basades en coprecipitació, flotació o extracció, i d'altres, per a preconcentrar micromostres basades en extracció, adsorció, absorció o electrodeposició. Té un interès especial la preconcentració de mostres per a estudis d'especiació en solució. Sobre el tema general de les tècniques de preconcentració convé de destacar els treballs de A. MITZUIKE^{27, 28} i de S.J. DE MORA.²⁹

En els processos de preconcentració i en general en l'anàlisi de micropol·luents, cal tenir especial cura de la possible contaminació de les mostres. La contaminació per elements traça procedents de l'aire fou descrita l'any 1976 per diversos autors, entre els quals destaquen C.C. PATTERSON,³⁰ T.J. MURPHY³¹ i M. ZIEF;³² la millor eina de què disposa l'analista per a evitar aquesta contaminació és l'ús de laboratoris nets,³³⁻³⁵ especialment dissenyats per a permetre un treball al nivell de traces i ultratracés. En aquests laboratoris hom ha d'utilitzar reactius d'elevada puresa, alguns dels quals cal que siguin sotmesos a un procés de purificació^{36, 37} abans d'ésser utilitzats. El material que hom utilitza en aquests tipus de laboratori ha d'ésser d'una qualitat especial, com ara en el cas dels filtres,³⁸⁻⁴⁰ i hom ha de seguir les normes establertes pel que fa al sistema òptim de neteja del material,^{34, 41, 42} per tal d'evitar al màxim les possibles fonts de contaminació de la mostra.

Al Departament de Química Analítica disposem des de l'any 1984 d'un laboratori net de classe 100, dissenyat segons les normes establertes pel N.B.S.,³³ que respon a les especificacions més restrictives ja que la instal·lació garanteix la presència d'un màxim de 100 partícules d'una grandària màxima de 0,5 µm per peu cúbic, en la zona de treball.

MÈTODES ANALÍTICS PER A LA DETERMINACIÓ DE CIANURS EN MOSTRES AMBIENTALS

Una gran part dels mètodes analítics utilitzats per a la determinació de cianurs en mostres ambientals i especialment en aigües superficials i efluent industrials, utilitzen mesures espectrofotomètriques que es basen en la formació d'espècies intensament acolorides obtingudes en fer reaccionar el CN^- amb reactius orgànics. D'entre els mètodes espectrofotomètrics descrits a la bibliografia, els que proporcionen més alta sensibilitat són els que es basen en la reacció de König,^{43, 44, 45} de tal manera que actualment els mètodes estàndard proposats i recomanats per a la determinació de CN^- en aigües tenen llur fonament en aquesta reacció, i utilitzen bé el reactiu àcid barbitúric-piridina^{46, 47} o bé el reactiu pirazolona-piridina,⁴⁸ molts altres reactius orgànics utilitzats anteriorment han estat desestimats per causa d'una menor sensibilitat o pel caràcter cancerigen (cas per exemple de la benzidina).⁴⁹

Cal destacar, però, que els dos reactius esmentats, malgrat l'elevada sensibilitat que assolixen, presenten l'inconvenient d'ésser poc estables en solució i en el cas de l'àcid barbitúric cal afegir que, a més de tenir un preu elevat, presenta l'inconvenient que suposa treballar amb una substància catalogada com a droga i per tant sotmesa a molt de control, que en ocasions pot originar problemes de forniment en els laboratoris d'anàlisi. Malgrat els inconvenients, els mètodes que utilitzen aquests reactius continuen essent els admesos com a estàndard, essencialment per causa de llur sensibilitat i especificitat.⁵⁰⁻⁵²

És evident, però, que mereix un gran interès la recerca de nous reactius per a la determinació espectrofotomètrica de CN^- , per tal de poder proposar una alternativa als mètodes esmentats. Aquesta recerca s'inclou doncs clarament dins l'establiment de nous mètodes d'anàlisi per a la determinació de micropol·luents inorgànics, una de les línies de treball en el nostre Departament.

El reactiu que hom assajà per a dur a terme el desenvolupament d'un nou mètode espectrofotomètric fou l'àcid 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfònic (àcid amsònic). Aquest àcid havia estat estudiat anteriorment per E. CASASSAS i F. DUCHEMIN⁵³ com a reactiu per a la determinació espectrofotomètrica de traces de piridina, seguint la reacció de König i en presència d'excés de clorur de cianogen. Aquest estudi conduí a l'elaboració d'un treball⁵⁴ en el qual hom proposa el reactiu àcid amsònic-piridina per a la determinació de traces de CN^- per un mètode espectrofotomètric, amb la qual cosa hom aconsegueix de disposar d'un reactiu molt més estable en solució que el reactiu àcid barbitúric-piridina, essent a més un reactiu menys car i fàcilment assequible. Els resultats obtinguts mostren uns valors de límit de detecció i de sensibilitat del mateix ordre que els que s'aconsegueixen amb l'àcid barbitúric.

Com en el cas d'altres micropol·luents inorgànics, en l'anàlisi de CN^- en mostres ambientals cal distingir dues formes, pel que fa a la toxicitat i conseqüentment a l'establiment dels límits màxims tolerats per les diverses legislacions. D'una banda, els anomenats "cianurs lliures o tòxics", és a dir: HCN , cianurs alcalins i cianurs formant complexos fàcilment dissociables, i d'altra banda els "cianurs totals", els quals a més de les espècies esmentades inclouen els complexos cianurats poc dissociables.⁵⁵ A la figura 1 hom dona un esquema dels mètodes analítics de determinació de cianurs làbils i de cianurs totals. Tal com hi és observable, els mètodes analítics per a la determinació dels cianurs lliures o làbils es basen en la separació prèvia de l' HCN de la mostra, mitjançant un mètode de microdifusió o bé de destil·lació en condicions suaus ($\text{pH} = 4$), i posterior absorció de l'àcid cianhídric alliberat, en

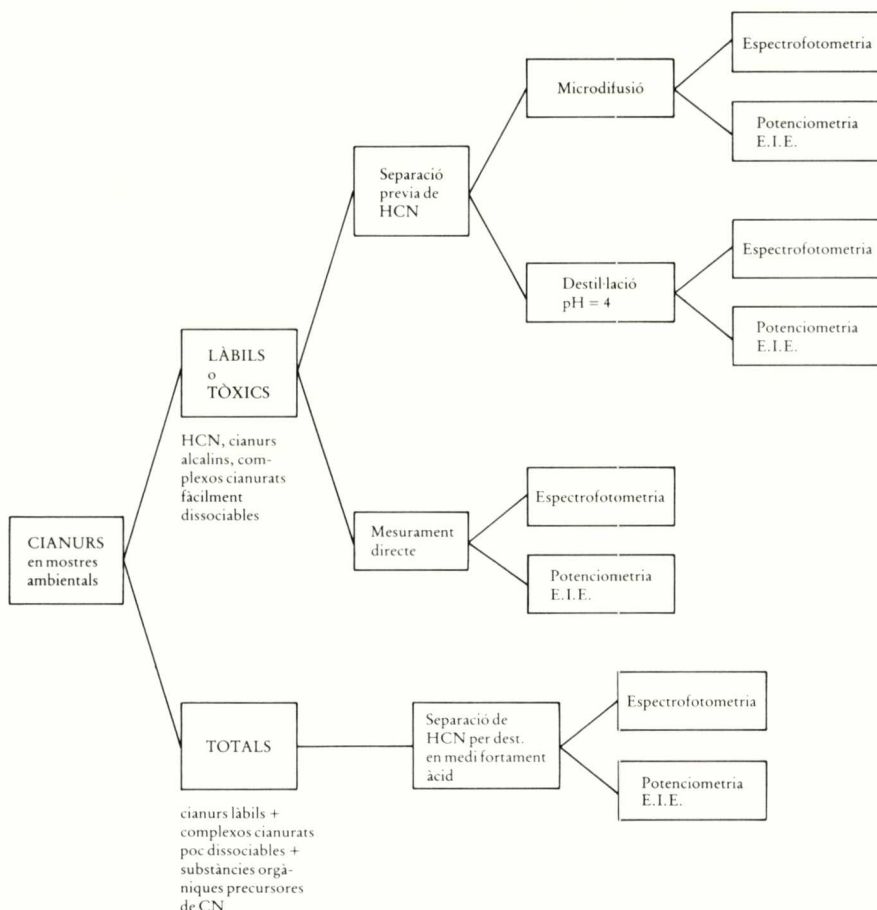


Figura 1. Mètodes per a l'especiació de traces de cianurs en mostres ambientals.

una solució alcalina on finalment es fa el mesurament. En els mètodes descrits a la bibliografia, aquest mesurament final de l'ió CN^- és dut a terme mitjançant el mètode espectrofotomètric estàndard o bé potenciomètricament. Tots dos mètodes de mesurament són recomanables després de la separació per destil·lació, mentre que quan hom duu a terme la microdifusió únicament es proposa la utilització del mesurament espectrofotomètric.

Atès que la mesura amb elèctrode d'ió específic presenta certs avantatges enfront del mètode espectrofotomètric, com ara simplicitat i rapidesa, hom pensà a desenvolupar un mètode que permetés de fer el mesurament potenciomètric de CN^- en la mateixa càpsula de microdifusió on té lloc la separació. Per això fou optimitzat el mesurament potenciomètric en microescala (condicions que ofereix la càpsula de microdifusió) tenint en compte tant les condicions per a dur a terme el mesurament com aquelles que permeten d'obtenir una màxima eficàcia en el procés de microdifusió.

Els resultats obtinguts fan que hom proposi un mètode combinat de microdifusió-determinació potenciomètrica, que resulta avantatjós enfront dels mètodes estàndard pel que fa a rapidesa i simplicitat, factors que cal tenir en consideració, especialment en les anàlisis de control. El mètode és aplicable tant a mostres sòlides com a mostres en solució.⁵⁶

MÈTODES ANALÍTICS PER A LA DETERMINACIÓ DE METALLS PESANTS EN MOSTRES AMBIENTALS

En els darrers anys l'anàlisi de metalls pesants en mostres ambientals ha experimentat un canvi d'escala important: ha passat de mesurar mil·ligrams a mesurar picograms, la qual cosa ha significat una evolució en les metodologies de treball i en les tècniques emprades per al mesurament final. Pel que fa a les tècniques, els dos criteris més importants a considerar a l'hora de triar-ne una són la fiabilitat i el límit de detecció que pot assolir; ambdós factors depenen de l'element que cal determinar, de la matriu i d'altres factors; ara bé, algunes tècniques s'han imposat en l'anàlisi de micropol·luents inorgànics, com ara l'espectrometria d'absorció atòmica, l'espectroscòpia d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament, l'espectrofluorimetria, la fluorescència de raigs X, la voltamperometria de redissolució anòdica, la cromatografia de gasos i líquida prèvia formació de quelats. Altres tècniques com l'espectrometria de masses acoblada a l'espectroscòpia d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament o bé l'espectrometria làser, semblen prometedores en aquest camp; també ha donat bons resultats l'anàlisi per activació neutrònica.

Els mètodes estàndard per a l'anàlisi dels vuit elements prioritaris són: l'espectroscòpia d'absorció atòmica, emprada amb diferents variants per a tots vuit; l'espectroscòpia d'emissió atòmica amb plasma acoblat inductiva-

ment, també per a tots ells, i la polarografia només recomanada per al cadmi.

L'espectroscòpia d'absorció atòmica amb flama és el mètode clàssic, i quan no presenta prou sensibilitat per a determinades mostres ambientals cal recórrer a una preconcentració per extracció o a l'ús de la tècnica amb forn de grafit; aquesta permet d'assolir límits de detecció de dos o tres ordres de magnitud inferior, malgrat que les complexes reaccions que tenen lloc durant els processos d'evaporació, mineralització i atomització fan molt menys robusta aquesta tècnica, que, d'altra banda, presenta l'avantatge de poder treballar amb micromostres. La preconcentració per extracció com a fase prèvia a la determinació per espectroscòpia d'absorció atòmica és un mètode molt usual, ja que, en general, permet de disminuir un ordre de magnitud del límit de detecció. El sistema més utilitzat per a l'extracció és el format per la sal amònica del pirrolidinditiocarbamat (apdc) en metilisobutilcetona, encara que hi ha altres agents extractants que poden ésser emprats amb aquesta finalitat. Al nostre Departament hem estudiat el sistema format per la N-ciclohexil-N-nitros hidroxilamina (cnha) i metilisobutilcetona per a l'extracció de Cu en aigües naturals,⁵⁷ així com la formació d'un complex ternari cnha-4-picolina i cadmi, el qual permet d'emprar aquest sistema per a l'extracció d'aquest element en l'anàlisi d'aigües.⁵⁸ Els límits de detecció obtinguts en ambdós casos són semblants al que presenta l'extracció amb apdc.

El gran interès de la tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica amb plasma acoblat inductivament ens dugué a estudiar la seva aplicació a l'anàlisi de metalls en mostres d'aigua. El 1982 estudiarem l'anàlisi d'Al per ICP-AES, i establírem un límit de detecció de $2,5 \mu\text{gL}^{-1}$, una precisió de l'1,5% i una recuperació de 101%.⁵⁹ Posteriorment estudiarem comparativament la determinació de Cd, Cu i Pb per espectroscòpia d'absorció atòmica amb flama prèvia extracció, i l'emissió per plasma acoblat inductivament,²⁶ i arribarem a la conclusió que els límits de detecció per Cd i Cu eren més baixos per espectroscòpia d'absorció atòmica prèvia extracció (en la qual hom feia una preconcentració de deu vegades) essent els valors trobats de 0,37 i 0,82 μgL^{-1} respectivament, mentre que per ICP-AES els límits de detecció eren de 1,7 μgL^{-1} per a ambdós metalls. Per al plom resultà més sensible la tècnica de ICP-AES: 7,5 μgL^{-1} enfront de l'espectroscòpia d'absorció atòmica prèvia extracció, per la qual el límit de detecció era d'11,3 μgL^{-1} ; la precisió trobada és millor per la tècnica ICP-AES, especialment per al cadmi; l'exactitud és similar amb totes dues tècniques.

Continuant amb aquesta línia, hom estudià comparativament la determinació de crom i bor en aigües, pels mètodes estàndard i per ICP-AES.⁶⁰ Per al crom, el mètode estàndard és l'espectroscòpia d'absorció atòmica, prèvia extracció en el cas de baixes concentracions del metall, mentre que per al bor el mètode estàndard és una determinació espectrofotomètrica en

el visible, emprant curcumina com a reactiu. Els resultats obtinguts han mostrat que per al crom el límit de detecció per espectroscòpia d'absorció atòmica prèvia extracció és unes tres vegades superior a l'obtingut per ICP-AES ($4,2 \mu\text{gL}^{-1}$ i $1,5 \mu\text{gL}^{-1}$ respectivament), mentre que per al bor ambdós mètodes estudiats presenten el mateix límit de detecció. La precisió és sempre millor per ICP-AES, mentre que l'exactitud és del mateix ordre amb tots els mètodes estudiats. D'aquests estudis hom conclou que la tècnica ICP-AES presenta avantatges en les anàlisis de mostres d'aigua quan cal analitzar-ne un nombre elevat.

En el cas del Hg, la tècnica estàndard, i molt ben establerta, és l'espectroscòpia d'absorció atòmica emprant el mètode del vapor fred; per a la determinació de compostos d'alquil mercuri, que tanta importància tenen en l'assimilació d'aquest metall pels éssers vius, la tècnica emprada és la cromatografia de gasos prèvia extracció dels quelats formats amb la ditizona. L'arsènic també és determinat per espectroscòpia d'absorció atòmica i per ICP-AES, prèvia formació de l'arsenamina, hidrur volàtil, que permet la separació d'aquest element de la mostra que hom analitza.

Els baixos límits de detecció obtinguts per espectroscòpia d'absorció atòmica amb forn de grafit només són igualats, i en certs casos superats, per la voltametria de redissolució anòdica. E. Casassas *et al.*⁶¹ han posat a punt un mètode per a la determinació conjunta de Zn(II), Cd (II), Pb (II) i Cu (II), optimitzant la tècnica AC (corrent altern harmònic fonamental), per a l'anàlisi de Cd (II) i Pb (II), i la DP (diferencial d'impulsos) per a l'anàlisi de Zn (II) i Cu (II). Aquesta combinació de mètodes permet d'obtenir límits de detecció molt baixos. El mètode ha estat establert també a escala microanalítica i ha estat aplicat a l'anàlisi de cadmi en mostres d'aerosols.

Les tècniques a les quals hem fet referència són utilitzades en mostres en solució, la qual cosa les fa molt adients per a l'anàlisi d'aigües. Per a altres tipus de mostres ambientals cal posar prèviament la mostra en solució; aquest és el problema que es presenta en l'anàlisi d'aerosols atmosfèrics, els quals en general són captats amb un filtre d'esters de cel·lulosa, de grandària de por coneguda, i que cal destruir abans d'analitzar el contingut de metalls en l'aerosol captat. Els mètodes emprats amb aquesta finalitat realitzen un atac àcid amb HNO_3 o HNO_3 i H_2SO_4 , una dessecació al forn a 400° - 500° o una mineralització amb plasma d'oxigen a baixes temperatures; aquest darrer mètode és el que hom considera el millor, però resulta car, mentre que els altres dos mètodes esmentats presenten el perill de contaminar la mostra per l'acció dels àcids (afegits en concentracions elevades) o bé de tenir pèrdues per volatilització per l'acció de la temperatura.^{12, 62}

El 1985 nosaltres proposàrem l'ús del mètode de combustió en matràs tancat, per a la determinació de plom en aerosols atmosfèrics,⁶³ i mostràrem que hom obté bons paràmetres de qualitat i que el mètode té l'avantatge d'ésser ràpid, presentar poc perill de contaminació per reactius i no originar

pèrdues per volatilització. Actualment aquest mètode s'està ampliant a la determinació d'altres metalls en aerosols atmosfèrics.

Altres mètodes emprats en l'anàlisi de mostres ambientals tenen l'avantatge de treballar amb mostres sòlides, com és el cas de la fluorescència de raigs X, en les seves dues vessants: dispersiva de longituds d'ona i d'energia dispersiva. Aquestes tècniques presenten, però, uns límits de detecció bons per a elements amb nombre atòmic al voltant de 30, de l'ordre de 0,1 µg; per a elements de nombre atòmic superior, com és el cas dels metalls pesants, els límits de detecció són força més elevats. Aquests mètodes tenen l'avantatge d'ésser molt ràpids, fàcilment automatitzables, i de poder donar amb un sol espectre informació sobre tots els components de la mostra, per la qual cosa han estat àmpliament aplicats especialment quan els nivells que cal determinar no són massa baixos.

Un aspecte general comú a tots els mètodes analítics emprats en l'anàlisi de micropol·luents metàl·lics en mostres ambientals, però que adquireix una especial importància en els mètodes que empren mostres sòlides, és la necessitat de disposar de sistemes per a verificar els paràmetres de qualitat, especialment exactitud i precisió, de les metodologies emprades. Per a assegurar aquesta qualitat, cal dur a terme l'anàlisi de materials de referència,⁶⁴ que actualment són posats a disposició de l'analista per diverses Institucions entre les quals cal destacar el National Bureau of Standards (N.B.S.) als EUA i el Community Bureau of Reference (B.C.R.) de la C.E.E. amb seu a Brussel·les; cada vegada són més nombrosos els materials de referència a l'abast dels laboratoris, per bé que certs tipus de materials no poden ésser aconseguits en una forma realment representativa, com és el cas, per exemple, de mostres d'aerosols atmosfèrics sobre diferents tipus de filtres. A més de l'ús de materials de referència, és de gran interès per als laboratoris el fet de participar en assaigs entre laboratoris per a controlar la bondat del treball que hom duu a terme i millorar la qualitat dels mesuraments.⁶⁵⁻⁶⁸

Un altre aspecte important que cal considerar dins els estudis de contaminació per metalls pesants en el cas de sediments, és l'establiment del nivell de base o nivell de fons, ja que és una dada que dona informació de la composició d'origen litogènic i permet a partir d'ací poder avaluar el nivell de pol·lució atribuïble a un origen antropogènic. Aquest aspecte constitueix ell tot sol una part important de la recerca sobre el tema, tal com ho palesen els diferents criteris que s'han anat establint per a fer una estimació com més correcta millor d'aquest nivell de base.³

L'ESPECIACIÓ DE METALLS PESANTS

L'especiació en les mostres ambientals constitueix una part important dins de l'anàlisi de micropol·luents, la qual és indispensable per als estudis

de toxicitat en els organismes vius. L'extensió amb la qual pot tenir lloc la remobilització del metall en el medi en diferents situacions està evidentment relacionada amb la forma físico-química en què es troba el metall.

L'estudi d'especiació de metalls pesants en el medi s'ha dirigit cap a dues vessants: l'especiació de metalls dissolts i l'especiació de metalls en fase sòlida. Per a l'especiació de metalls en solució hi ha diversos mètodes aplicables d'una banda a metalls en solució i d'una altra a metalls en suspensió o particulats, la distribució entre els quals es fa a partir d'una filtració a través d'un filtre de 0,45 µm de diàmetre de por. La tècnica analítica més utilitzada per a obtenir informació sobre l'especiació de traces de metalls en solució és la voltmetria de redissolució anòdica (amb aquesta tècnica han estat analitzats Cu, Pb, Cd, Zn, Sn, Cr, Co, Mn i Ni). Hom considera que la fracció de metall actiu electroquímicament correspon a la fracció làbil, mentre que la fracció inactiva electroquímicament correspon a la fracció no làbil. Per tractament químic de la solució, per exemple disminuint el pH o destruint la matèria orgànica, les espècies inactives es transformen en actives i poden ésser determinades per voltamperometria de redissolució anòdica. Diversos autors³ han relacionat la fracció làbil analitzada per voltmetria de redissolució anòdica amb l'assimilació de metalls pesants per organismes vius.

La separació en fraccions també ha estat feta emprant resines de canvi iònic, i hi ha diversos esquemes d'especiació basats fonamentalment en digestions àcides, tractament amb resines o separació per diàlisi.^{7, 29, 69, 70} D'entre ells destaca l'esquema de Hart i Davies,⁷¹ el qual és representat a la figura 2.

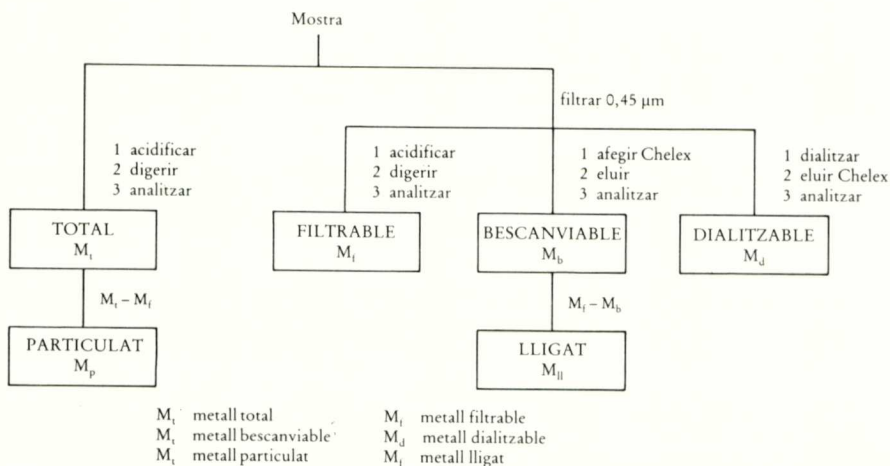


Figura 2. Esquema d'especiació de metalls en aigües naturals, proposat per Hart i Davies.⁸¹ (W. Salomons i U. Förstner "Metals in the Hydrocycle" Springer Verlag, p. 16.)

Per a diferenciar entre certs complexos, per exemple CdCl^+ , CdOH^+ i CdOOCCH_3^+ , hom no disposa de cap mètode experimental. La concentració de metall lliure pot ésser mesurada mitjançant elèctrodes selectius d'ions, bé que no sempre són prou sensibles per a assolir els baixos nivells que cal detectar. En aquests casos és de gran utilitat l'ús de programes de càlcul,⁷² els quals, a partir de les constants d'equilibri i de la concentració global, permeten de conèixer les espècies presents, tot i que sempre hi ha el perill de la presència d'un lligand desconegut o del desconeixement d'alguna de les constants necessàries, com és el cas dels complexos formats pels metalls amb els àcids húmics i els àcids fúlvics, que no són fàcils de tractar segons la termodinàmica clàssica. Aquests àcids, que procedeixen de la descomposició de les plantes, són nuclis aromàtics condensats amb un gran nombre de grups $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$,⁷³ i són uns dels agents complexants d'ions metàl·lics que més importància tenen en les aigües naturals i les aigües intersticials dels sòls i dels sediments.^{6, 74, 75}

L'especiació en fase sòlida té com a objectiu de fer una estimació de la capacitat de remobilització de metalls en les canviants condicions del medi ambient, així com de l'assimilació potencial per part dels organismes vius.

La remobilització de metalls cal esperar-la de les fraccions no residuals, que poden comportar-se de forma diferent segons la seva estabilitat i segons les condicions del medi. Per diferenciar la força d'unió de les diferents fases, han estat desenvolupats processos d'extracció seqüencials, els quals, juntament amb experiments amb organismes vius, poden proporcionar una estimació de la transferència del metall entre el sediment i la biota.

El primer esquema d'especiació emprat,⁷⁶ dividia el metall en dues fraccions: dendrític i no dendrític; posteriorment Sakata *et al.*⁷⁷ proposaren tres fraccions: la formada pels metalls units als òxids de ferro i de manganès, els carbonats i els sulfurs solubles, la qual era extreta amb clorhidrat d'hidroxilamina en àcid clorhídric 0,1 M; la fracció formada pel metall unit a matèria orgànica i sulfurs menys solubles, la qual és extreta amb aigua oxigenada, i la fracció soluble per extracció amb àcid fluorhídric. Posteriorment hom passà a un esquema de quatre fraccions.⁷⁸ Ara bé, l'esquema que més s'ha imposat en els estudis de determinació és el proposat per Tessier *et al.*,⁷⁹ el qual és format per cinc fraccions (a la figura 3, hom en representa l'esquema corresponent). Els resultats que hom obté de les fraccions tercera i quarta indiquen que aquestes fases actuen com a acumuladores de metalls traça i que són fonts importants de metalls, que cal tenir en compte en els estudis de biodisponibilitat. Aquest esquema proposat per Tessier fou aplicat en el nostre Departament⁸⁰ en els estudis d'especiació de Cu i Pb en sediments altament pol·luïts presos en la riera de Tenes des del naixement (punt 1) fins a la desembocadura en el riu Besòs (punt 5). A la figura 4 és representat en un diagrama de barres el percentatge de Cu i Pb totals, units a cadascuna de les fraccions i per a les mostres corresponents a cadascun dels cinc punts. Hom

observa que la major part del coure és unida a matèria orgànica, i que la major part del plom és associada als òxids de ferro i de manganès. També s'observa que la fracció residual és força elevada. Aquest elevat percentatge de metall en la fracció residual fa pensar que l'esquema de fraccionament no aconsegueix una separació correcta de metall en cada etapa i que es produeix una acumulació en la darrera fracció. Per tal d'estudiar aquest fenomen en mostres altament pol·luïdes, actualment hem fet un estudi d'un procés de separació basat en extraccions successives amb control del pH i potencial redox final, així com un mesurament de la concentració de Fe i de Mn en la tercera fracció, per tal d'assegurar que cada etapa d'extracció conté la fracció de

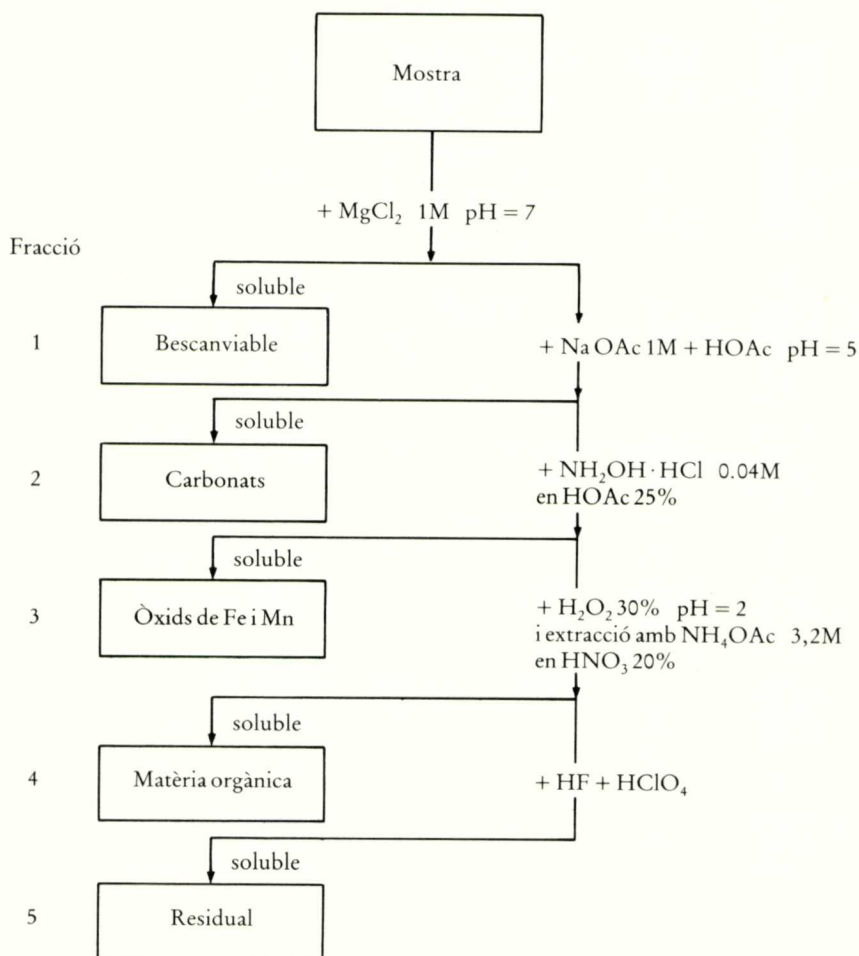


Figura 3. Esquema d'especiació de metalls en sediments segons Tessier *et al.*⁷⁹

metall corresponent,⁸¹ amb la finalitat d'optimitzar el mètode de Tessier per a sediments amb continguts elevats de metalls pesants. Un inconvenient en els estudis d'especiació és el fet de no disposar actualment d'un material de referència que permeti de comprovar l'eficàcia dels esquemes de separació.

Els estudis d'especiació de metalls, tant en solució com en fase sòlida, són una de les línies de recerca actualment de més futur en els programes sobre el medi ambient.

ESTUDI DE PROBLEMES AMBIENTALS CONCRETES

A més d'establir noves metodologies, el químic analista té una formació que és d'una gran utilitat a l'hora d'estudiar problemes ambientals concrets, dels quals no s'ha de defugir, ans al contrari, ha de col·laborar per a re-

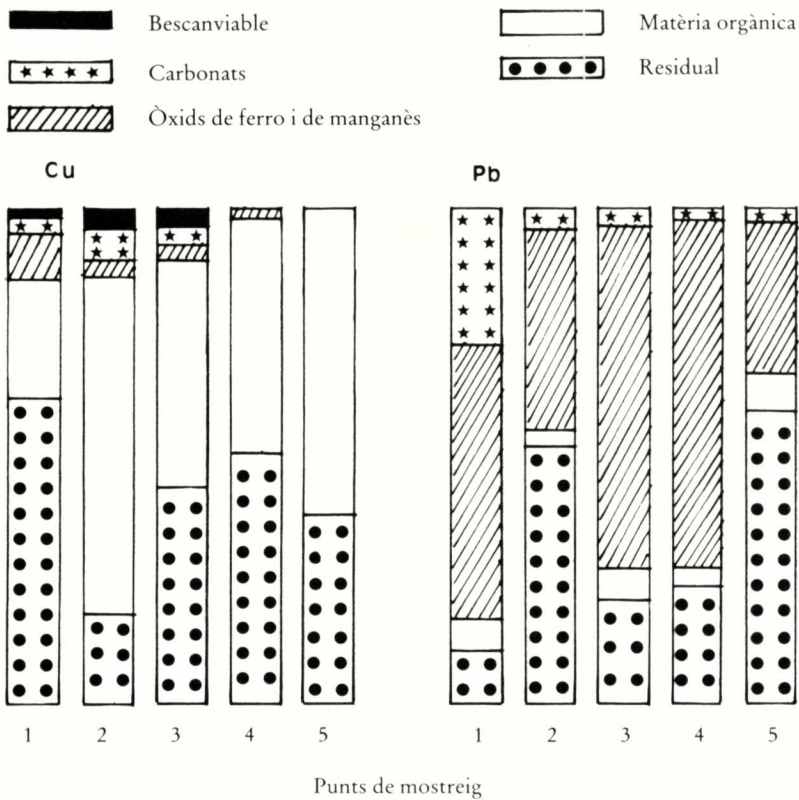


Figura 4. Distribució de Cu i Pb en les cinc fraccions i per a cada un dels cinc punts de mostreig en els sediments del riu Tenes.

soldre'ls amb els seus coneixements científics, que li poden permetre, per exemple, de localitzar les fonts de contaminació o bé de participar en els programes de vigilància. És per això que el grup de medi ambient del Departament de Química Analítica ha participat en diversos estudis sobre el medi, col·laborant amb diferents Institucions i Organismes. Aquests estudis han estat fets prioritàriament a la conca del riu Besòs; alguns dels resultats obtinguts han estat també publicats, com és el cas de l'estudi de la contaminació de les aigües superficials de la riera de Tenes,⁸² l'estudi de la qualitat físico-química de les aigües del riu Congost⁸³ o l'estudi de la contaminació química de les aigües subterrànies de Parets del Vallès.⁸⁴ També han estat duts a terme alguns estudis a la conca del riu Llobregat, com és l'estudi de la contaminació per plom dels sediments del riu Cardener.⁸⁵

Actualment hom duu a terme dos estudis: el primer relatiu a la contaminació per metalls pesants en sediments de la conca del riu Besòs des de l'origen fins a la desembocadura al Mediterrani,⁸⁶ i el segon referent a la localització de les fonts i determinació del grau de contaminació de les aigües subterrànies a les Franqueses del Vallès. Ambdós temes tenen un gran interès per causa del relançament que han d'experimentar aquestes dues zones esmentades.

REFERÈNCIES

1. J.A. CANNON (1986) "Regulation of toxic Air Pollutants. A Critical Review". *Journal Air Pollut. Control Ass.* 36, 561-573.
2. O.M.S. (1985) "Les micropollutants dans les sédiments fluviaux". *Rapports et Études EURO 61. Rapport sur une réunion de l'O.M.S.* (1980).
3. U. FÖRSTNER i G.T.W. WITTMANN (1981) "Metal Pollution in the Aquatic Environment". Springer Verlag 2nd ed.
4. J. VUCETA i J.J. MORGAN (1978) "Chemical Modeling of Trace Metals in Fresh Waters: Role of Complexation and Adsorption" *Environ. Sci. Technol.* 12, 1302-1309.
5. T. A. NEUBECKER i H.E. ALLEN (1983) "The Measurement of complexation Capacity and conditional stability Constants for Ligands in natural Waters". *Water Res.* 17, 1-14.
6. R.M. STERRITT i J.N. LESTER (1984) "Comparison of Methods for the determination of conditional Stability Constants of heavy metalfluvic acid complexes". *Water Res.* 18, 1149-1153.
7. T.M. FLORENCE (1982) "The Speciation of Trace Elements in Waters. A Review". *Talanta*, 29, 345-364.
8. S.S. BERMAN i P.A. YEATS (1985) "Sampling of Seawater for Trace Metals". *CRC Critical Rev. in Anal. Chem.* 16, 1-14.

9. K. GRASSHOFF, M. EHRHARDT i K. KREMLING (1983) "Methods of Seawater Analysis". Verlag Chemie GmbH Weinheim 2nd ed.
10. W. SALOMONS i U. FÖRSTNER (1984) "Metals in the Hydrocycle". Springer Verlag.
11. J. SNEDDON (1983) "Collection and Atomic Spectroscopic Measurement of Metal Compounds in the Atmosphere: A Review". *Talanta*, 30, 631-648.
12. K. OIKAWA (1977) "Trace Analysis of Atmospheric Samples". J. Wiley N.Y.
13. L. MART (1979) "Collection of Surface Water Samples". *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 299, 97-102.
14. G.F. LEE i R.A. JONES (1983) "Guidelines for Sampling ground water" *JWPCF* 55, 92-96.
15. G. RAURET, R. RUBIO, F.X. RIUS i M.S. LARRECHI (tramès per a publicació) "Cluster Analysis as a Tool in the Study of Grounwater Quality".
16. LL. MATIA, G. RAURET i R. RUBIO (en preparació) "Optimització de la mesura del potencial redox en els sistemes naturals".
17. E.P.A. "Summary of Special Sampling or handling Requirements" (1979). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WPCF)* 15th ed. (1980).
18. R.G. MILLER *et al.* (1985) "Influence of the Time of Acidification after Sample Collection on the Preservation of Drinking Water for Lead Determination". *Anal. Chem.* 57, 1020-1023.
19. C. FELDMAN (1974) "Preservation of Dilute Mercury Solutions". *Anal. Chem.* 46, 99-102.
20. G.E. BATLEY i D. GARDNER (1977) "Sampling and Storage of Natural Waters for Trace Metal Analysis". *Water Res.* 11, 745-756.
21. H. AGEMIAN i A.S.Y. CHAU (1976) "Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Metals in Aquatic Sediments" *The Analyst* 101, 761-767.
22. R.E. STURGEON, J.A.H. DESAULNIERS, S.S. BERNAN i D.S. RUSSELL (1982) "Determination of trace metals in estuarine sediments by graphite furnace atomic absorption spectroscopy". *Anal. Chim. Acta*, 134, 283-291.
23. J.R. MOODY i R.M. LINDSTROM (1977) "Selection and Cleaning of Plastic Containers for Storage of Trace Element Samples". *Anal. Chem.* 49, 2264-2267.
24. K.S. SUBRAMANIAN, C.L. CHAKRABARTI, J.E. SUEIRAS i I.S. MAINES (1978) "Preservation of some trace metals in samples of natural waters". *Anal. Chem.* 50, 444-448.
25. A.W. STRUEMLER (1973) "Adsorption Characteristics of Silver, Lead, Cadmium, Zinc and Nickel on Borosilicate Glass, Polyethylene, and Polypropylene container Surfaces". *Anal. Chem.* 45, 2251-2254.

26. R. RUBIO, J. HUGUET i G. RAURET (1984) "Comparative Study of the Cd, Cu and Pb determination by AAS and by ICP-AES in River Water". *Water Res.* 18, 423-428.
27. A. MIZUIKE (1983) "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis". Springer-Verlag.
28. A. MIZUIKE (1986) "Preconcentration techniques for inorganic trace analyses". *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 324, 672-677.
29. S.J. DE MORA i R.M. HARRISON (1983) "The use of physical Separation Techniques in trace metal Speciation Studies". *Water Res.* 17, 723-733.
30. C.C. PATTERSON i D.M. SETTLE (1976) "The Reduction of Orders of magnitude Errors in Lead Analysis of Biological Materials and natural Waters by controlling the Extent and Sources of Industrial Lead Contamination Introduced during Sample Collecting, Handling, and Analysis". *Proceedings of the Seventh Materials Research Symposium*. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 321-351.
31. T.J. MURPHY (1976) "The Role of the Analytical Blank in Accurate Trace Analysis". *Proceedings of the Seventh Materials Research Symposium*, U.S. Government Printing Office. Washington, D.C. 509-539.
32. M. ZIEF i J.W. MITCHELL (1976) "Contamination Control in Trace Element Analysis" John Wiley, N.Y.
33. J.R. MOODY (1982) "NBS Clean Laboratories for Trace Element Analysis". *Anal. Chem.* 54, 1358A-1376A.
34. L. KOSTA (1982) "Contamination as a limiting Parameter in Trace Analysis". *Talanta*, 29, 985-992.
35. S.B. ADJELOU i A.M. BOND (1985) "Influence of Laboratory Environment on the Precision and Accuracy of Trace Element Analysis". *Anal. Chem.* 57, 1728-1733.
36. R.P. MAAS i S.A. DRESSING (1983) "Purification of Nitric Acid or Trace Metal Levels". *Anal. Chem.* 55, 808-809.
37. E.C. KUEHNER, R. ALVAREZ, P. J. PAULSEN i T.J. MURPHY (1972) "Production and Analysis of Special High-Purity Acids Purified by Sub-boiling Distillation". *Anal. Chem.* 44, 2050-2056.
38. P.C. JAY (1985) "Anion Contamination of Environmental Water Samples Introduced by Filter Media". *Anal. Chem.* 57, 780-782.
39. H.R. WATLING i R.J. WATLING (1975) "Note of the Trace Metal Content of membrane filters". *Water SA* 1, 28-29.
40. L. MART (1979) "Prevention of Contamination and other Accuracy Risks in Voltametric Trace Metal Analysis of Natural Waters", *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 296, 350-357.
41. B. KINSELLA i R. WILLIX (1982) "Ultrasonic bath in Container Preparation for Storage of Seawater Samples in Trace Metal Analysis". *Anal. Chem.* 54, 2614-2616.
42. A. LAMOTTE i G. REVEL (1984) "L'analyse élémentaire dans le domaine

- des traces et des ultra-traces". *Analisis*, 12, 423-431.
43. W. KÖNIG (1904) "Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe". *J. Prakt. Chem.* 64, 105.
 44. W.N. ALDRIDGE (1945) "The estimation of microquantities of cyanide and thiocyanate." *The Analyst* 70, 474-475.
 45. L.S. BARK i H.G. HIGSON (1964) "Investigation of Reagents for the colorimetric determination of small amounts of cyanide. I". *Talanta*, 11, 471-479.
 46. G.V.L.N. MURTHY i T.S. VISWANATHAN (1961) "Determination of traces of cyanide". *Anal. Chim. Acta* 25, 293-295.
 47. E. ASMUS i H. GARSCHAGEN (1953) "Über die Verwendung der Barbitursäure für die photometrische Bestimmung von Cyanid und Rhodanid". *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 138, 414-422.
 48. J. EPSTEIN (1947) "Estimation of microquantities of cyanide". *Anal. Chem.* 19, 272-274.
 49. L.S. BARK i H.G. HIGSON (1964) "Investigation of Reagents for the colorimetric determination of small amounts of cyanide. II". *Talanta*, 11, 621-631.
 50. J. RODIER (1975) "L'Analyse de l'eau". 5^{ena} ed. Dunod. París.
 51. E.J. SERFASS i R.B. FREEMAN (1952) "Analytical Methods for the Determination of cyanides in Plating wastes and in effluents from treatment processes". *Plating*, 267-273.
 52. APHA-AWWA-WPCF (1981) "Standard Methods for the Examination of Water and Waste water". 15^{ena} ed. American Public Health Association. Washington D.C.
 53. E. CASASSAS i J. FUENTES-DUCHEMIN (1969) "Photometric determination of traces of pyridine by reaction with cyanogen bromide and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid". *Anal. Chim. Acta* 44, 462-466.
 54. E. CASASSAS, R. RUBIO i G. RAURET (1984) "Spectrophotometric determination of cyanide with Pyridine and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid". *The Analyst*, 109, 1159-1163.
 55. N.J. CSIKAI i A.J. BARNARD (1983) "Determination of total cyanide in thiocyanate-containing wastewaters". *Anal. Chem.* 55, 1677-1682.
 56. R. RUBIO, J. SANZ i G. RAURET (acceptat per a publicació) "Determination of cyanide using microdiffusion technique and potentiometric measurement". *The Analyst*.
 57. G. RAURET, L. PINEDA, M. VENTURA i R. COMPAÑÓ (1986) "Solvent extraction of N-cyclohexyl-N-nitrosohydroxylamine (cnha) into some organic solvents and of the Cu (II)-cnha complex into methyl isobutyl ketone". *Talanta*, 33, 141-147.
 58. G. RAURET, R. COMPAÑÓ i L. PINEDA (en preparació) "Aplicació del sistema cnha- γ -picolina-metilisobutilcetona a la determinació de traces de metalls pesants en aigües naturals".

59. M. ROURA, M. BAUCCELLS, G. LACORT i G. RAURET (1982) "Determination of aluminium in River Water by the Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopic (ICP-AES) technique". *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*. J. Albaigès ed. Pergamon Press, 2, 377-380.
60. G. RAURET, R. RUBIO, P. GÓMEZ i M. ROURA (en premsa) "Estudio crítico comparativo de la determinación de boro y cromo en aguas, por los métodos estándar y por ICP-AES". *Quím. Anal.*
61. E. CASASSAS, L. PUIGNOU i A.M. PÉREZ (en preparació) "Determinació de petites quantitats de Zn, Pb i Cu mitjançant voltamperometria de redissolució anòdica. Aplicació a l'anàlisi d'aerosols atmosfèrics".
62. G. TÖLG (1972) "Extreme Trace Analysis of the Elements" *Talanta*, 19, 1489-1521.
63. G. RAURET, R. RUBIO i M. LLAURADÓ(1985) "Application of the Combustion Method in a closed Flask to the Lead Determination in Atmospheric Aerosols". *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 23, 59-68.
64. R. DAMS (1983) "Reference Materials for Trace Analysis". *Pure And Appl. Chem.* 55, 1957-1968.
65. L.PSZONICKI, A. VEGGLIA i O. SUSCHNY (I.A.E.A. Laboratory Seibersdorf) (1982) "Report on Intercomparison Air-3/1 of the Determination of Trace Elements in Simulated Air Filters". I.A.E.A./RL/95.
66. G. FRAUERWIESER (1982) "Some Aspects of the Evaluation of Environmental Reference Samples - A Look at the Material Homogeneity and Statistical Approaches for Collaborative Tests". *Mikrochim. Acta* II, 55-56.
67. J.A. TETLOW i D.T.E. HUNT (1986) "Analytical Quality Control in United Kingdom Water Industry with Particular Reference to Harmonized Monitoring Scheme for River Water Quality". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69, 411-428.
68. C.H. CARLTON-SMITH i R.D. DAVIS (1983) "An Interlaboratory Comparison of Metal Determination in Sludge-Treated Soil". *Water Pollut. Contr.* 544-556.
69. T.M. FLORENCE i G.E. BATLEY (1976) "Trace metals Species in Sea-Water. I. Removal of Trace Metals from Sea-Water by a chelating resin". *Talanta*, 23, 179-186.
70. T.M. FLORENCE i G.E. BATLEY (1976) "Determination of chemical forms of trace metals in natural waters with special reference to copper, lead, cadmium and zinc". *Talanta*, 24, 151-158.
71. B.T. HART i S.H. R. DAVIES (1981) "Trace metal Speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria, Estuarine Coastal. *Mar. Sci.* 12, 353-374.
72. E. CASASSAS (en preparació) "Diccionari de Programes d'especiació química".

73. W. LIAO, R.F. CHRISTMAN, J.D. JOHNSON i D.S. MILLINGTON (1982) "Structural Characterization of Aquatic Humic Material". *Environ. Sci. Technol.* 16, 403-410.
74. E.M. PERDUE i Ch.R. LYTLE (1983) "Distribution Model for Binding of Protons and Metal Ions by Humic Substances". *Environ. Sci. Technol.* 17, 654-660.
75. R.A. SAAR i J.H. WEBER "Fulvic acid: Modifier of Metal-ion Chemistry". *Environ. Sci. Technol.* 16, 510A-517A.
76. H. AGEMIAN i A.S.Y. CHAU (1977) "A Study of different analytical extraction methods for non detrital heavy metals in aquatic sediments": *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 69-81.
77. M. SAKATA (1984) "Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in sediments from a reservoir". *Jap. J. of Limnol.* 45, 38-43.
78. S.R. PATCHINEELAM i U. FÖRSTNER (1983) "Sequential Chemical Extraction on Polluted Sediments from the Subae River. Brazil". *Proceedings of Heavy Metal Environ. Inter. Conf. Heidelberg*, 860-863.
79. A. TESSIER, P.G.C. CAMPBELL i M. BISSON (1979) "Sequential extraction Procedure for the speciation of Particulate trace metals". *Anal. Chem.* 51, 844-851.
80. G. RAURET, R. RUBIO, J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ i E. CASASSAS (acceptat per a publicació) "Determination and Speciation of Copper and Lead in sediments of a Mediterranean river (from Tenes River, Catalonia, Spain)". *Water Research*.
81. G. RAURET, R. RUBIO, J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ i E. CASASSAS (en preparació) "Optimització del procediment d'extracció seqüencial per a l'especiació de metalls en sediments fluvials altament contaminats".
82. R. RUBIO i G. RAURET (1982) "La contaminació a les aigües superficials del riu Tenes". *Ciència*, 22, 32-37.
83. G. RAURET i R. RUBIO (1985) "Estudi de la qualitat físico-química de les aigües del curs baix del riu Congost al llarg de l'any 1982". *Butll. Soc. Cat. Ciènc.* VI núm. 2, 239-261.
84. G. RAURET, R. RUBIO i LL. MATIA (1986) "Estudi de la contaminació química de les aigües subterrànies de Parets del Vallès". *Butll. Soc. Cat. Ciènc.* VII núm. 2, 251-269.
85. G. RAURET, R. RUBIO i J. M. CASAS (1986) "Estudio de los sedimentos del río Cardener. I. Contaminación por plomo". *Tecnología del Agua*, 29, 89-96.
86. G. RAURET, R. RUBIO i F. MIQUEL (en preparació) "Estudi de la contaminació per metalls pesants en els sediments del riu Besòs".