

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

1.- INTRODUCCIÓN

Este protocolo describe un procedimiento para la determinación cuantitativa en el suelo de diversos compuestos halogenados. El método es aplicable para el análisis cuantitativo en todos los tipos de suelo.

2.- PRINCIPIO

Los hidrocarburos objeto de este protocolo, se extraen de la muestra de suelo con metil terbutil éter. Tras una concentración del extracto, se eliminan los compuestos polares haciendo pasar el extracto concentrado a través de una columna rellena de silicato de magnesio.

Se concentra el eluato, y el extracto final se analiza por cromatografía de gases. Los diversos compuestos se separan mediante una columna capilar con una fase estacionaria de polaridad media. La detección se realiza mediante un sistema de detección adecuado (detector de captura electrónica, ECD, o detector selectivo de masas).

3.- MATERIAL

- Probetas de 10 y 100 ml.
- Matraces aforados de 1 ml.

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

- Material habitual de vidrio de laboratorio.
- Columna capilar para cromatografía de gases impregnada con una fase estacionaria de media polaridad (DB-210, 007-210, Rtx TNT2 o equivalentes), de 30 m de longitud y con un diámetro interno adecuado a las características del cromatógrafo que se pretenda utilizar.
- Microjeringas para cromatografía de gases.

El material de vidrio a utilizar deberá estar completamente limpio, debiendo enjuagarse previamente a su utilización con agua desmineralizada, con la propia muestra o con el reactivo a utilizar según sea el caso.

El material volumétrico a utilizar deberá ser siempre de clase A.

4.- APARATOS

- Generador de ultrasonidos, con una potencia mínima de 300 W.
- Evaporador rotatorio provisto de un baño de agua con control adecuado de temperatura.
- Cromatógrafo de gases, equipado con un sistema de inyección no discriminante, columna capilar y detector adecuado (captura electrónica o selectivo de masas) para el análisis a realizar.

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

5.- REACTIVOS

- Diclorometano.
- Metil terbutil éter.
- 2,2,4-Trimetilpentano (*iso*-octano)
- Sulfato sódico anhidro.
- Papel de filtro de tamaño de poro fino (Whatman n° 2 o equivalente).
- Columnas para cromatografía preempaquetadas con 1 g de Florisil (IST Isolute FL o equivalentes).
- Patrones certificados de 1,2-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexacloroetano y 4-cloroanilina.

Todos los disolventes y reactivos a utilizar deberán ser de calidad P.A. o, preferiblemente, de calidad “para análisis de residuos”. Todos los reactivos de calidad P.A. a utilizar, deberán ser chequeados mediante la realización de un análisis en blanco para comprobar que no contienen compuestos que puedan dar lugar a interferencias.

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

6.- PROCEDIMIENTO

6.1.- PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES PATRÓN

Preparar disoluciones patrón estándar individuales de aproximadamente 0,5 mg/ml en *iso*-octano; combinar pequeñas cantidades de las disoluciones individuales en una disolución mezcla inicial de trabajo que contenga aproximadamente 5 µg/ml de cada uno de los compuestos individuales.

Preparar series de patrones a partir de la disolución inicial de trabajo, hasta concentraciones de 100 ng/ml, para realizar las rectas de calibración.

6.2.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

6.2.1.- Extracción de la muestra

Se pesan 30 gramos de la muestra de suelo (ver nota 8.1), previamente tamizada a 2 mm, en un matraz erlenmeyer de 250 ml; se añaden a la muestra de suelo 60 g de sulfato sódico anhidro y se mezcla con una espátula hasta que la mezcla presente una consistencia pulverulenta.

Se añaden inmediatamente 100 ml de metil terbutil éter y se extrae la muestra ultrasónicamente durante 3 minutos. El extracto se decanta y se filtra mediante vacío a través de un papel de filtro Whatman N° 2 o equivalente. Se realizan una segunda y una tercera extracción, con porciones adicionales de 100 ml de MTBE.

Los extractos se juntan, se transfieren a un matraz de fondo redondo, se añaden 5 ml de

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

iso-octano y se concentran mediante un evaporador rotatorio hasta un volumen aproximado de 4-5 ml (ver nota 8.2).

6.2.2.- Limpieza y acondicionamiento del extracto

6.2.2.1.- Acondicionamiento del cartucho de Florisil

Se añaden 5 ml de una mezcla 90:10 de *n*-hexano/acetona al cartucho y se deja drenar unas cuantas gotas para eliminar las burbujas de aire; se para el flujo de disolvente para dejar que el disolvente humedezca completamente el lecho de adsorbente durante cinco minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se drena la mezcla restante, sin que el cartucho llegue a secarse en ningún momento. La adición de la muestra deberá comenzar en el momento en que el nivel de disolvente alcance la parte superior del cartucho.

6.2.2.2.- Limpieza del extracto

Se transfiere con una pipeta el extracto concentrado de la muestra a la parte superior del cartucho de Florisil; se lava dos veces el matraz de fondo redondo con 1 ml de *iso*-octano y se transfieren los lavados a la columna con la misma pipeta tan pronto como el nivel de líquido alcance el extremo superior del empaquetamiento del cartucho. La muestra se eluye con aproximadamente 10 ml de diclorometano.

Concentrar el eluato mediante un evaporador rotatorio, hasta un volumen menor de 1 ml y enrasar con *iso*-octano.

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

6.3.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Ajustar las condiciones de trabajo del cromatógrafo de acuerdo con los siguientes parámetros:

Temperatura de inyección:	210 °C
Temperatura de columna:	Programada, 60 hasta 150 °C con una rampa de 5 °C/min.
Temperatura del detector:	280 °C
Gas portador:	Helio
Presión de gas portador:	6,5 p.s.i.
Inyección:	“Splitless”, 2 minutos

Los parámetros de análisis mencionados son indicativos y puede ser necesario modificarlos en función del instrumento y de la columna utilizada.

En caso de utilizar un detector no cualitativo (captura electrónica o selectivo de masas en modo SIM), inyectar la muestra en el cromatógrafo e identificar, por medio de sus tiempos de retención, los analitos que pudiesen estar presentes en ella. La detección mediante un detector selectivo de masas en modo SIM se realizará por medio de los iones de m/e 117, 127, 146, 180, 201 y 225.

Para la cuantificación de los compuestos presentes, se realizará una curva de calibrado inyectando las diluciones preparadas en (6.1) a partir de la disolución inicial de trabajo.

En el caso de que la respuesta de alguno de los componentes de interés de la muestra se salga fuera del intervalo lineal del detector, repetir la inyección después de diluir la muestra hasta

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

un nivel adecuado.

7.- CÁLCULOS

Calcular, por medio de una regresión lineal, la recta de calibrado concentración/área de pico a partir de los cromatogramas de las diferentes disoluciones patrón e interpolar en ella el valor del área del pico de la muestra para hallar la concentración de analito en el extracto final.

Calcular a partir de la concentración en el extracto final y del peso inicial de muestra la concentración de analito en ésta, teniendo en cuenta los pasos de concentración o dilución realizados.

8.- OBSERVACIONES

8.1.- El método descrito es aplicable a muestras con un contenido medio - bajo de analitos (menor de 20 mg/kg). En caso de que en alguna muestra se supere esta concentración, el análisis debe repetirse partiendo de una muestra inicial de 2 g.

8.2.- El procedimiento de concentración mediante un evaporador rotatorio conlleva siempre un cierto riesgo de pérdida de analitos, particularmente de los más volátiles; este riesgo se ve atenuado debido a la existencia de un equilibrio disolución/vapor que tiende a minimizar la volatilización de los analitos disueltos, particularmente cuando su solubilidad en el disolvente implicado es muy elevada. Es necesario, en consecuencia, que el disolvente no llegue a evaporarse totalmente en ningún momento durante el proceso de concentración. Si se sospecha la pérdida de analitos debido a este procedimiento de concentración, puede ser necesaria la

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

utilización de un evaporador de Kuderna-Danish en lugar del evaporador rotatorio.

8.3.- Debe tratarse por todos los medios de minimizar las pérdidas a lo largo de todo el proceso preparación de la muestra; todo el material, reactivos de secado, filtros, etc. que hayan estado en contacto con la muestra o los extractos deben lavarse con una pequeña cantidad de disolvente que se incorporará al extracto en el paso siguiente del proceso.

9.- EXCEPCIONES

No procede.

10.- CLAUSULA DE ESCAPE

De existir algún problema acudir al técnico responsable.

11.- REVISIONES

Una vez al año salvo introducción de modificaciones.

12.- RESPONSABILIDADES

El operario es responsable del seguimiento de este PNT.

TÍTULO: Determinación de hidrocarburos halogenados en muestras de suelo mediante cromatografía de gases

13.- DOCUMENTACIÓN

U.S. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 3550B. Ultrasonic extraction.

U.S. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 3620B. Florisil Cleanup.

U.S. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Method 8121. Chlorinated hydrocarbons by gas chromatography: capillary column technique.