

8085UY

Determinación de bifenilos policlorados (PCB)
en muestras de aceites dieléctricos

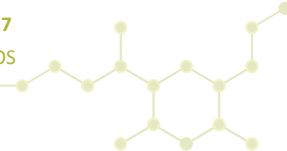


Elaborado - E. Geymonat

Modificado - A. Mangarelli

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental



1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se aplica para la determinación de PCB en aceites dieléctricos. El rango de medida es entre 1 y 138 mg/kg, el cual puede ampliarse a través de diluciones de las muestras.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico - Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de funcionamiento y mantenimiento de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Ruta de análisis código (RIN 34)
- 2.6. Instructivo de uso del cromatógrafo de gases Varian 450-GC (INE 82)
- 2.7. Instructivo de uso de balanzas (INE 16)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Se diluye la muestra en hexano y se purifica el extracto con ácido sulfúrico. Se seca el extracto orgánico con sulfato de sodio anhidro y se analiza por cromatografía gaseosa.
- 3.2. El extracto obtenido en hexano es inyectado en un cromatógrafo de gases y los bifenilos policlorados son separados según su afinidad por la fase estacionaria de la columna.
- 3.3. La identificación de los PCB presentes en la muestra se realiza por comparación de los tiempos de retención del cromatograma de la muestra con el de los estándares inyectados en la misma serie de análisis. Se utiliza un detector de captura electrónica (ECD).
- 3.4. La cuantificación de PCB se realiza comparando el área total de los picos de un estándar de Aroclor con el área total de los picos de ese Aroclor en la muestra. Se utiliza aquel estándar cuya concentración es más próxima a la concentración estimada de la muestra.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.3. El ácido sulfúrico es altamente corrosivo, causa quemaduras, irrita el sistema respiratorio. Evitar inhalación y contacto con la piel.
- 4.4. Todos los reactivos se deben manipular bajo campana de extracción de gases.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Posibles interferencias son otros compuestos que posean en su estructura átomos electronegativos, como halógenos, oxígeno, nitrógeno y azufre, y que son detectados por el detector ECD. Otras interferencias pueden ser aditivos de aceites que no son eliminados con ácido sulfúrico.
- 5.2. Pftalatos (presentes en plásticos, como septas, tapas, etc).
- 5.3. Las interferencias mencionadas no pueden ser eliminadas en el pre-tratamiento de las muestras.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en envase de vidrio con contratapa de teflón. Un volumen de 30 mL es suficiente.
- 6.2. Se recomienda analizar los aceites antes de cumplidos los 30 días de extraída la muestra. Preservar las muestras a temperatura ambiente.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Pipetas aforadas de 1,00; 2,00; 5,00 y 10,00 mL
- 7.2. Tubos de ensayo de borosilicato de 15 mL y de 25 mL, en lo posible descartables.

- 7.3. Balanza de resolución 0,001 g (Precisa 500M-2000C) (IN 20)
- 7.4. Balanza de resolución 0,00001 g (Sartorius R200D) (IN 19)
- 7.5. Matraces aforados de 5,00; 10,00; 25,00; 50,00; y 100,00 mL
- 7.6. Cromatógrafo de gases marca Varian, modelo 450-GC equipado con:
 - Columna de 0,53 mm ID, 30 m; 1,5 um film thickness, fase estacionaria CP-Sil 5CB o similar
 - Detector de captura electrónica (ECD)
 - Inyector Split/splitless
 - Autosampler marca Varian, modelo 8410 (10 posiciones)
- 7.7. Vortex marca Super Mixer (MB 123)
- 7.8. Pipetas Pasteur de vidrio
- 7.9. Viales de vidrio de 2 mL con precinto o tapa rosca con septo PTFE.
- 7.10. Jeringas de 250 µL y de 1 mL.

8. REACTIVOS

- 8.1. Ácido sulfúrico, H₂SO₄ 98 % w/w Nro. CAS 7664-93-9 (Biopack o similar)
- 8.2. Hexano grado plaguicida CH₃(CH₂)₄CH₃ Nro. CAS 110-54-3 (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.3. Acetona grado plaguicida (CH₃)₂CO Nro. CAS 67-64-1 (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.4. Sulfato de sodio anhidro Na₂SO₄ Nro. CAS 7757-82-6, calidad para análisis
- 8.5. Estándares de Aroclor 1242, 1254 y 1260 de 1000 µg/mL, Supelco o similar
- 8.6. Nitrógeno alta pureza (99,999 %)

Nota 1: Reactivos para análisis (PA) son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Evitar contaminación cruzada de las muestras durante la manipulación.
- 9.2. Todo el material de vidrio que será utilizado, tanto para la toma de muestra, como para la etapa extracción y purificación debe enjuagarse previo a su uso con hexano y acetona, libres de PCB. Siempre que sea posible trabajar con material descartable.
- 9.3. Todo el material de vidrio contaminado con PCB debe enjuagarse luego de su uso con hexano y/o acetona para arrastrar residuos de PCB. Las soluciones de descarte contaminadas con PCB deben disponerse en envases destinados para tal fin y debidamente rotulados. Posteriormente, lavar el material de vidrio con detergente y agua y dejar secar. Realizar doble enjuague con acetona y dejar secar.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

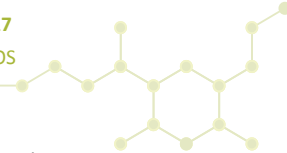
Preparación de estándares

- 10.1. Preparar diluciones seriadas de los estándares 8.5, en hexano 8.2. Las concentraciones a utilizar para la cuantificación serán 20 µg/L, 60 µg/L, 500 µg/L y 1000 µg/L de cada Aroclor. En caso de ser necesario, pueden prepararse diluciones de los estándares 8.5 de concentraciones diferentes a las mencionadas. La vigencia de las diluciones es de 12 meses (conservar en freezer).
- 10.2. Realizar todas las diluciones utilizando material de vidrio aforado o jeringas 7.10.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Homogeneizar la muestra por agitación manual.
- 11.2. Colocar un tubo de ensayo de 25 mL en la balanza IN 20 y tarar. Agregar con pipeta Pasteur 0,1 g de muestra. Registrar la toma de muestra en el RIN 34.
- 11.3. Agregar con pipeta aforada de 5 mL de hexano 8.2. Agitar suavemente el tubo para mezclar el aceite con el solvente. Realizar esta actividad bajo campana de extracción de gases.

Nota 2: La relación entre la cantidad de muestra y el volumen de hexano debe ser de al menos 1:50.



11.4. Agregar 2,5 mL de ácido sulfúrico 8.1 con dispensador. Agitar en vortex para mezclar las fases (10-15 segundos).

Nota 3: La relación entre el volumen de hexano y el volumen de ácido sulfúrico debe ser 2:1

11.5. Esperar 5 minutos para que se separen las fases orgánica y acuosa (inferior). Con pipeta Pasteur, pasar la fase orgánica a un tubo de ensayo de 15 mL. Tener la precaución de no arrastrar fase acuosa, ya que el ácido sulfúrico puede dañar la columna del cromatógrafo de gases.

11.6. Secar la fase orgánica con la cantidad necesaria de sulfato de sodio 8.4. tomando como criterio de que el extracto está seco cuando el sulfato de sodio es fácilmente resuspendible por agitación manual.

11.7. Con pipeta Pasteur, trasvasar una alícuota del extracto a un vial de 2 mL y tapar herméticamente.

11.8. Prender el cromatógrafo de gases según el INE 83. Seleccionar el método: 1242-1254-1260 Arocloros Individuales y verificar que las condiciones del mismo sean las descriptas a continuación:

Inyector:	- Temperatura: 260 °C - Modo inyección: splitless
Horno:	- Temperatura inicial: 150 °C mantener por 1 minuto - Rampa 5 °C/min hasta 280 °C, mantener por 3 minutos Tiempo total de corrida: 30 minutos
Detector ECD:	- Temperatura: 300 °C - Make-up: 20 mL/min, nitrógeno de alta pureza
Flujo en columna:	- 10 mL/min nitrógeno de alta pureza
Autosampler:	- Volumen de inyección de 1 µL - Puerto de inyección Front (ECD)

Nota 4: Puede ser necesario modificar las condiciones cromatográficas descritas en el punto 11.8 (por cambios de sensibilidad, trabajo a presión constante, etc.). En ese caso, se debe verificar que se obtienen resultados comparables en las distintas condiciones de análisis.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Comparar el perfil cromatográfico de la muestra con el perfil de los estándares de Arocloros 1242, 1254 y 1260.

12.2. Se define en el método cromatográfico que los picos identificados con los números 11 al 78 se cuantifican como Aroclor 1242 (Grupo 1, del reporte que genera el equipo), y los picos del 84 al 528 se cuantifican como Aroclor 1260 (Grupo 2 del mismo reporte).

Para el Aroclor 1254 se deben considerar los picos 47, 54, 58, 70, 84, 98, 104, 125, 146, 160, 174, 203 y 232. Sólo se cuantificarán los PCB como este Aroclor, cuando el perfil cromatográfico de la muestra presente claramente los picos detallados más arriba. De lo contrario, cuantificar como la suma del 1242 y 1260.

12.3. Criterios de integración:

- i- En cuanto a cromatogramas de muestras analizadas, en los cuales el perfil no se corresponde con los encontrados en Estándares de Aroclor (1242, 1254 y 1260), estos picos no se consideran para la suma de PCB.
- ii- En cuanto a cromatogramas de muestras analizadas, en los cuales el perfil coincide parcial o totalmente con los encontrados en Estándares de Aroclor (1242, 1254 y 1260), esto es, algunos PCB guardan coherencia de alturas y tiempo de retención entre ellos, estos picos sí son considerados para la suma de PCB
- iii- Se consideran picos "fantasma", a aquellos que claramente salen por lo menos en un 100% del perfil clásico de Aroclor; éstos no son considerados para la suma total de PCB.
- iv- En cuanto a la línea de base, esta se debe ajustar tomando su altura en el tiempo de retención correspondiente al inicio del primer pico de PCB correspondiente al Aroclor en cuestión, y considerando su altura final en el tiempo de retención correspondiente al final del último pico de PCB correspondiente al Aroclor en cuestión. Este criterio puede ser sustituido, considerando un punto medio en la línea de base que coincida con el valle más alto encontrado en el Aroclor.

12.4. La cuantificación se realiza por comparación de áreas totales. Se compara el área total del Aroclor

en la muestra con el área total del Aroclor en la solución estándar, cuya concentración sea próxima a la concentración estimada de la muestra.

12.4.1 Muestra conteniendo mezcla de Arocloros 1242 y 1260:

Del reporte del equipo correspondiente a las muestras y a los estándares de Arocloros analizados, tomar el dato del área total del Aroclor 1242 (Grupo 1) y 1260 (Grupo 2).

Calcular la concentración según la siguiente fórmula:

$$C_{1242, m} (\mu\text{g/L}) = \frac{\text{Á}_{1242, m} \times C_{1242, \text{std}} (\mu\text{g/L})}{\text{Á}_{1242, \text{std}}}$$

donde:

$C_{1242, m}$ ($\mu\text{g/L}$): corresponde a concentración del Aroclor 1242 en la muestra

$C_{1242, \text{std}}$ ($\mu\text{g/L}$): corresponde a concentración de la solución estándar del Aroclor 1242, más próxima a la concentración estimada de la muestra.

$\text{Á}_{1242, m}$: corresponde a área total de los picos del Aroclor 1242 en la muestra

$\text{Á}_{1242, \text{std}}$: corresponde a área total de los picos del Aroclor 1242 en la solución estándar de concentración $C_{1242, \text{std}}$ ($\mu\text{g/L}$)

La concentración del Aroclor 1260 en la muestra se calcula de manera análoga.

12.4.2 Muestra conteniendo sólo Aroclor 1254

Para el Aroclor 1254, calcular de manera análoga, considerar el área total como la suma de las áreas de los picos 47, 54, 58, 70, 84, 98, 104, 125, 146, 160, 174, 203 y 232, y calcular la concentración de manera análoga a los Arocloros 1242 y 1260.

12.5. Calcular la concentración del aceite, en mg PCB totales/kg (considerando que contiene mezcla de Aroclor 1242 y 1260), según:

$$C_{\text{final, m}} (\text{mg PCB totales/kg}) = \frac{[C_{1242, m} (\mu\text{g/L}) + C_{1260, m} (\mu\text{g/L})] \times V_f (\text{mL}) \times \text{FD}}{\text{Toma (g)} \times 1000}$$

donde:

$$V_f (\text{mL}) = \frac{\text{Toma (g)} + V_{\text{hexano}} (\text{mL})}{d_{\text{aceite}} (\text{g/mL})}$$

$d_{\text{aceite}} = 0,89 \text{ g/mL}$ (valor teórico)

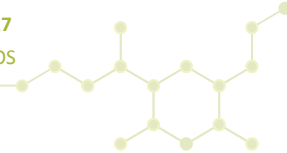
$\text{FD} = V_f \text{ muestra diluída (mL)} / \text{toma de muestra (mL)}$

En caso de que el aceite contenga únicamente el Aroclor 1254, proceder de manera análoga. La fórmula a aplicar en ese caso es la siguiente:

$$C_{\text{final, m}} (\text{mg PCB totales/kg}) = \frac{C_{1254, m} (\mu\text{g/L}) \times V_f (\text{mL}) \times \text{FD}}{\text{Toma (g)} \times 1000}$$

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de la exactitud:** Analizar junto con las muestras un aceite control de concentración conocida o un material de referencia certificado. Se aceptará un valor entre 80 % y 120 % de recuperación. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites permitidos, se debe revisar el procedimiento y evaluar la repetición del análisis.



13.2. **Control de la precisión:** Se debe realizar el análisis por duplicado de todas las muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados sea menor al 20 %.

13.3. Con cada batch de muestras, se analiza una blanco de reactivos o un aceite blanco.

14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. ASTM D 4059-00 Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography

14.2. Manuales del cromatógrafo de gases Varian 450-GC