

EVALUACION CROMATOGRAFICA AMBIENTAL EN AIRE, SUELOS Y ACUÍFEROS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA

E.T.Becquart, G.N.Bianco, R.E.Servant
Comisión Nacional de Energía Atómica

Las técnicas cromatográficas instrumentales que engloban la Cromatografía Gaseosa (GC) y la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), con sus variantes, cromatografía iónica(CI), de exclusión iónica(IE) y fase reversa(RP), resultan de gran utilidad en la determinación de contaminantes inorgánicos y orgánicos de distinta naturaleza, en un amplio rango de polaridades y de masas moleculares. Se analizan muestras tanto de aire como de suelos y de acuíferos ya que los cromatógrafos gaseosos cuentan con columnas de alta resolución, detectores TCD, FID y MS y variados sistemas de inyección de muestras: split/splitless, purga y trampa y microextracción en fase sólida. Por otra parte los equipos de HPLC poseen detectores conductimétrico, UV-visible y de fluorescencia. Por GC se efectúa la identificación por espectrometría de masas y la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles e hidrocarburos totales de acuerdo a normas NIOSH, OSHA, EPA y ASTM y además se obtiene el perfil de distintas fracciones del petróleo como nafta, kerosene y gasoil. Por HPLC se analizan SO_x en aire, soluciones salinas de alta concentración y soluciones de ácidos orgánicos débiles. Estas técnicas permiten dar respuesta a la creciente demanda medioambiental, permitiendo la identificación y cuantificación de varios analitos en forma conjunta, asegurando además límites de detección cada vez menores. Los análisis se efectúan cumpliendo con un Sistema de Gestión de la Calidad de acuerdo a la norma IRAM 301/ISO 17025, que asegura la integridad y confidencialidad de los resultados.

1.INTRODUCCIÓN:

La actividad del hombre en sus múltiples formas afecta el medio en que vive y es creciente la preocupación de disminuir al máximo esa agresión al ambiente y de cuidar el planeta para las futuras generaciones.

Es pues de interés general y de la industria petrolera en particular, el dar cumplimiento a las leyes que regulan las concentraciones máximas permitidas de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aire, acuíferos y suelos.

La industria toma las medidas preventivas necesarias para evitar el escape al ambiente de los productos, subproductos y residuos de su actividad, pero necesita una herramienta que le indique si está operando correctamente. Dentro de la química analítica, son las técnicas cromatográficas, junto con un programa adecuado de toma de muestras, las que dan una amplia respuesta a este problema.

2.TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS:

La cromatografía de gases, utilizada desde larga data en los laboratorios analíticos, se ha renovado y fortalecido con el advenimiento de las columnas capilares de alta resolución, las nuevas técnicas de preparación e inyección de muestras y los detectores de gran sensibilidad, resolviendo muestras cada vez más complejas y mejorando los límites de detección. Por otra parte, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una de las técnicas analíticas que más ha crecido en importancia en los últimos años para el análisis cuali – cuantitativo de compuestos de alta polaridad y baja volatilidad.

Ambas técnicas se complementan ya que permiten la determinación de compuestos de distinta naturaleza en un amplio rango de polaridades y de masas moleculares.

Los laboratorios del Grupo Servicios y Asistencia Técnica en Química Analítica de la Unidad de Actividad Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica, cuentan con equipamiento de última generación en estas técnicas y con una importante experiencia profesional en la resolución de muestras provenientes de la industria petrolera.

2.1 Cromatografía gaseosa:

2.1.1 Equipamiento:

- Cromatógrafo con inyección directa o por válvula, columnas empacadas (molecular sieve, porapak) y detector de conductividad térmica.
- Cromatógrafo con inyección directa split/splitless, columnas de alta resolución de distintas polaridades y detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID).
- Sistema de cromatografía de gases - espectrometría de masas, compuesto de:

Cromatógrafo computarizado con inyector de muestras tipo split/splitless y control electrónico de flujo.

Interfase de conexión directa de columnas capilares

Fuente de ionización por impacto electrónico (EI) con filamento dual y temperatura programable.

Analizador de masas por cuadrupolo hiperbólico de alta performance con rango de 10 a 900 uma.

Sistema de vacío con bomba turbomolecular de 150 l/seg y bomba rotatoria

Software para control del instrumento, procesamiento de datos, búsqueda automática en biblioteca Wiley (incluye la base de datos NIST-EPA) de espectros de masas y cálculo cuantitativo.

Sistema de concentración de muestras por purga y trampa con control de software.

2.1.2. Técnicas de preparación de muestras

La preparación de la muestra incluye remover la matriz, aislar las principales interferencias y concentrar los analitos de interés.

En el cuadro se detallan las distintas técnicas de preparación de muestras y el tipo de aplicación posible de cada una de ellas.

Técnica	Analitos			Matriz				Extracción
	VOC	S-VOC	N-VOC	Sólidos	Semi Sólidos	Líquidos	Gases	Exhaustiva
Purga y Trampa	✓			✓	✓	✓		✓
Head space	✓			✓	✓	✓		
Adsorción en sólidos	✓						✓	✓
SPE		✓	✓		✓	✓		
SPME	✓	✓	✓			✓	✓	
Extracción en Microondas		✓	✓	✓	✓	✓		✓
Soxhlet		✓	✓	✓	✓			✓

VOC: compuestos orgánicos volátiles

S-VOC: compuestos orgánicos semi-volátiles

N-VOC: compuestos orgánicos no-volátiles (por HPLC)

Extracción en microondas:

- Equipo de laboratorio con control de presión y de temperatura y capacidad para tratar 10 muestras simultáneamente.

SPE: extracción en fase sólida

SPME: microextracción en fase sólida

2.2 Cromatografía líquida

2.2.2. Equipamiento:

- Cromatógrafo líquido de alta performance
- Válvula de inyección de seis puertas
- Loops: 20 – 100 – 200 - 500 y 1000 µl
- Módulo de supresión iónica
- Columnas: Poliméricas aniónicas y catiónicas, exclusión aniónica y de fase invertida.
- Detectores: Conductimétrico, uv-visible, fluorescencia.
- Sistema de adquisición de datos por medio de un integrador o por computadora
- Sistema de purificación de agua. Resistividad máxima: 18,3 MΩ

3.APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFÍA GASEOSA

3.1. Contaminantes orgánicos en ambientes:

Los contaminantes orgánicos no deben estar presentes en ambientes laborales u otras atmósferas en concentraciones mayores que los límites establecidos en las normas nacionales e internacionales.

Uno de los métodos utilizados para su determinación consiste en la adsorción de los analitos en tubos de carbón de coco, su posterior desorción por medio de un solvente adecuado, la separación cromatográfica y su detección cuantitativa.

El muestreo de aire se efectúa forzando su circulación, por intermedio de una bomba, a través de un tubo conteniendo carbón de coco activado. Los tubos varían de tamaño, entre 100/50 y 800/400mg, lo que significa que están divididos en dos secciones, la del frente conteniendo 100 a 800 mg de carbón y la de atrás (“cola”), conteniendo de 50 a 400 mg de carbón. El tubo de 100/50mg (figura 1) que es el que comúnmente se usa, es de vidrio, de 7 cm de longitud, 6 mm de diámetro externo, 4 mm de diámetro interno, con las puntas selladas a la llama; contiene dos secciones de carbón de coco activado a 600° C, de # 20-40. Las dos secciones están separadas por un taponcito de espuma de poliuretano o de lana de vidrio de 2mm de largo.

El tiempo y el caudal de aire de muestreo deben ceñirse a las normas, que tienen en cuenta los límites de exposición permitidos, PEL (Permissible Exposure Limits), para cada una de las sustancias a determinar.

Por este método se determinan hidrocarburos de punto de ebullición entre 36° C y 126° C, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, naftas y terpenos.

Para desorber los analitos, se coloca el carbón contenido en el frente y en la “cola” de cada tubo en sendos viales con tapa de septum recubierto de PTFE, se agrega 1 ml de sulfuro de carbono u otro solvente apropiado y se deja estar 30 minutos. La separación cromatográfica se efectúa con una columna no polar, capilar de sílice fundida, de 100% de dimetilpolisiloxano, de 60m x 0,32mm x 0,5μ. Se utiliza inyección split, a 250° C, nitrógeno como gas carrier, temperatura del horno programada entre 35° C y 120° C y detección FID (ionización de llama) a 250 ° C. La identificación de los picos se efectúa por medio del cromatógrafo equipado con espectrometría de masas.

En la figura 2 se observa la separación de benceno, tolueno, xilenos (BTX) y en la figura 3, la de compuestos orgánicos polares(etanol, acetona, alcohol isopropílico, acetato de etilo) de los hidrocarburos aromáticos (BTX) .

La cuantificación se logra por medio de una curva de calibración que se obtiene inyectando distintas diluciones de una solución patrón de referencia. El coeficiente de correlación para los distintos analitos es mayor que 0,997

3.2. Contaminantes orgánicos en aguas y suelos:

El método de purga y trampa es el adecuado para extraer y concentrar los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) de casi cualquier matriz. La EPA (Environmental Protection Agency), organismo que regula la protección del medio ambiente en los E.E.U.U, da lineamientos para procesar muestras de aguas, suelos y sedimentos.

Este procedimiento consiste en hacer burbujear un gas inerte, como nitrógeno o helio a través de una muestra acuosa (los sólidos se deben suspender en agua) a temperatura ambiente o con un ligero calentamiento. Esto libera los VOC's que son eficientemente transferidos de la fase acuosa a la fase vapor . Durante esta etapa de purga, el flujo de gas inerte arrastra el vapor a través de una trampa conteniendo materiales adsorbentes que retienen los VOC's. Luego, la trampa es sometida a un calentamiento rápido para desorber los analitos que son arrastrados por el gas carrier a la columna cromatográfica para proceder a su separación.

Este método es particularmente útil para concentrar compuestos que son insolubles o muy poco solubles en agua y con puntos de ebullición por debajo de 200° C.

En nuestros laboratorios, el equipo de purga y trampa se ha utilizado para determinar compuestos orgánicos volátiles y derivados del petróleo en efluentes, aguas de pozo y suelos, en el orden de las ppb (partes por billón).

3.3. Perfil cromatográfico (“finger-print”) de distintas fracciones del petróleo:

Se determina el perfil cromatográfico de derivados del petróleo, tanto en apoyo a la industria petrolera como para la preservación del medio ambiente. Este perfil puede obtenerse por inyección directa de una muestra de hidrocarburos o por purga y trampa, por el procedimiento descrito en 3.2.

El conocimiento del perfil cromatográfico es útil como identificación cualitativa, pero además, agregando un patrón interno que no se superponga con ningún pico de la muestra, es posible determinar una relación de picos, propia de cada fracción analizada, y detectar así posibles adulteraciones.

En las figuras 4, 5 y 6 se presentan sucesivamente los perfiles de una nafta común, una nafta especial y gasoil obtenidos con estos equipos.

4. APLICACIONES DE LA CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA

4.1. Determinación de SO_x en aire:

Los óxidos de azufre, SO₂ y SO₃, reunidos bajo la denominación genérica de SO_x, son gases irritantes para el sistema respiratorio y una exposición de larga duración a atmósferas contaminadas con dichos gases puede conducir a distintas enfermedades como bronquitis, por ejemplo.

Una fuente emisora antropogénica de estos gases es la combustión de carbón y petróleo.

Su control en el medio ambiente en general y en zonas fabriles en particular, es pues de gran importancia. El muestreo de la atmósfera a medir se efectúa haciendo burbujear el aire en una solución diluida de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). El SO_x es absorbido y oxidado a SO₃ para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). La cantidad de ácido sulfúrico formada, directamente proporcional a la cantidad de SO_x presente, se determina cuantitativamente por cromatografía iónica, con supresión iónica. Se emplea una columna de intercambio aniónico y como fase móvil una solución de carbonato (CO₃=)/bicarbonato(HCO₃-), 2,0 mM y 1,75 mM respectivamente, a un flujo de 2ml/min.

El ámbito de trabajo es entre 0,1 y 3 ppm en ión sulfato. Las curvas de calibración se efectúan con soluciones estándar de ion sulfato en agua. Los coeficientes de correlación son superiores a 0,997.

En la figura 7 se presenta un cromatograma de una muestra real.

4.2. Soluciones salinas de alta concentración:

En la recuperación secundaria de petróleo, es usual el manejo de soluciones salinas de elevada concentración. Por cromatografía iónica, previa dilución adecuada de las muestras, pueden analizarse los aniones comunes presentes en dichas soluciones, como son cloruro(Cl⁻), nitrato(NO₃⁻) y sulfato(SO₄=).

4.3.Soluciones de ácidos orgánicos débiles:

Por cromatografía líquida de exclusión iónica se determinan ácidos orgánicos débiles, lo cual nos permite cumplir con el requerimiento de empresas petroleras en aguas de diferentes procedencias.

El mecanismo de exclusión iónica se basa en que el grupo funcional de la resina tiende a formar una membrana semipermeable entre el líquido intersticial de las partículas de resina y el líquido ocluido dentro de los poros de la misma. Los electrolitos débiles penetran en la membrana, mientras que las especies altamente ionizadas no lo pueden hacer. En este caso, todas las sales presentes en el agua que se comportan como electrolitos fuertes no interfieren. Como el mecanismo está gobernado en gran parte por la difusión, requiere un bajo flujo de elución.

Mediante una columna de exclusión aniónica convencional, de 25 cm de longitud, empleando como fase móvil una solución de ácido sulfúrico $3 \cdot 10^{-3}$ N a un flujo de 0,8 ml/min, se logra una buena separación y cuantificación de los siguientes ácidos: fórmico, acético, propiónico y butírico (figura 8). En el cuadro se informan los tiempos de retención (Tr), las concentraciones de los analitos que se usaron para efectuar el cromatograma ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) y los límites de detección (LD) que se logran en cada caso.

Analito	Tr (minuto)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	LD Límite de detección ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
Acido fórmico	10,39	6	0,3
Acido acético	11,28	52	3
Acido propiónico	13,57	99	4
Acido butírico	16,64	96	5

La cuantificación se hace por curva de calibración para cada analito, las cuales se obtienen con un coeficiente de correlación superior a 0.998.

5.OTROS DESARROLLOS

5.1.Determinación de hexadecano por cromatografía gaseosa para la optimización de las condiciones de cultivo para una cepa de levadura degradadora de xenobióticos.

5.2.Hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH)

Los PAH se forman por combustión incompleta de material orgánico, principalmente carbón y petróleo o derivados. Estos compuestos son carcinogénicos o mutagénicos. La norma EPA 8310 se refiere a la separación e identificación de 16 de ellos en el orden de los picogramos.

En nuestros laboratorios se realizó la separación y cuantificación de los 16 en muestras de agua por HPLC empleando una columna fase reversa y detección por fluorescencia (longitud de onda de excitación: 280 nm , longitud de onda de emisión: 389 nm).

Para lograr los límites requeridos por la norma , se preconcentró 1000 veces la muestra, utilizando discos de extracción en fase sólida. Algunos de estos analitos se identificaron por cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas.

Por otra parte, se encuentra en vías de desarrollo la determinación de PAH a partir de muestras de aire.

6.CONCLUSIONES

Estas técnicas permiten dar respuesta a la creciente demanda medioambiental, permitiendo la identificación y cuantificación de varios analitos en forma conjunta, asegurando además límites de detección cada vez menores. Los análisis se efectúan cumpliendo con un Sistema de Gestión de la Calidad de acuerdo a la norma IRAM 301/ISO 17025, que asegura la integridad y confidencialidad de los resultados.

7.BIBLIOGRAFÍA

7.1 Normas:

- ASTM D 3686-89 - Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compounds Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method)
- ASTM D 3687-89 - Standard Practice for Analysis of Organic Compounds Vapors Collected by the Activated Charcoal Tube Adsorption Method
- EPA 8015B (1996) Nonhalogenated organics using GC/FID
- NIOSH 1300 (1997) KetonesI
- NIOSH 1400 (1997) Alcohols I
- NIOSH 1450 (1997) Esters I
- NIOSH 1500 (1997) Hydrocarbons, BP 36-126 ° C
- NIOSH 1501 (1997) Hydrocarbons, aromatic
- NIOSH 1550 (1997) Naphtas
- NIOSH 1552 (1997) Terpenos
- NIOSH 6004 (1994) Sulfur dioxide

7.2 Publicaciones:

- ***“Potencialidad de la Cromatografía Iónica de Alta Presión en el Análisis de Aguas”***

Presentado en el el Congreso Internacional sobre Aguas, Buenos Aires, 4-8 de agosto de 1997.

G.Bianco, E.Gautier, R.Gettar y R. Servant

- ***“Evolución del Servicio Analítico 1995 - 1999”***

Presentado en la Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, noviembre de 1999.

C.A.Pastore. y R. Servant

-***“Aplicaciones de Técnicas Cromatográficas Instrumentales en C.N.E.A.”***. IV Congreso Internacional de Química- XIII Conferencia del Caribe de Química e Ingeniería Química, La Habana,Cuba, del 16 al 20 de abril,2001.

E.T.Becquart.G.N.Bianco.R.E.Servant

-“Optimización de las condiciones de cultivo para una cepa de levadura degradadora de xenobióticos.Determinación de hexadecano por cromatografía gaseosa”..IX Congreso Argentino de Microbiología en Buenos Aires, del 7 al 11 de octubre, 2001
S del Mónaco, E.Becquart,P.Cerruti, C.Romero, A.Viale, M.Galvagno.

- “Estudio ambiental del Arroyo Las Conchitas.I. Análisis Ecotoxicológico y Relevamiento de la Biota”.

Presentado en el VII Congreso Brasileiro de Ecotoxicología.V Reunión de SETAC Latino Americana. 6-9 de octubre de 2002, Vitoria, Espíritu Santo, Brasill.

J.Herkovits, R. Servant, A.Rodríguez Capítulo, Terence Boyle, C. Pérez-Coll, N.Gómez, L. Muñoz, O.Domínguez, A.Cortelezzi, M. Licursi, Tomás Vanrell, A.López, I.Varela, E.Puszczczyk y M. Cordero.

- “Estudio ambiental del Arroyo Las Conchitas. II. Parámetros Físico-Químicos y su Relación con la Información Ecotoxicológica y de la Biota.

Presentado en el VII Congreso Brasileiro de Ecotoxicología.V Reunión de SETAC Latino Americana. 6-9 de octubre de 2002, Vitoria, Espíritu Santo, Brasill.

J.Herkovits, R. Servant, A.Rodríguez Capítulo, Terence Boyle, C. Pérez-Coll, N.Gómez, L. Muñoz, O.Domínguez, A.Cortelezzi, M. Licursi, Tomás Vanrell, A.López, I.Varela, E.Puszczczyk y M. Cordero.

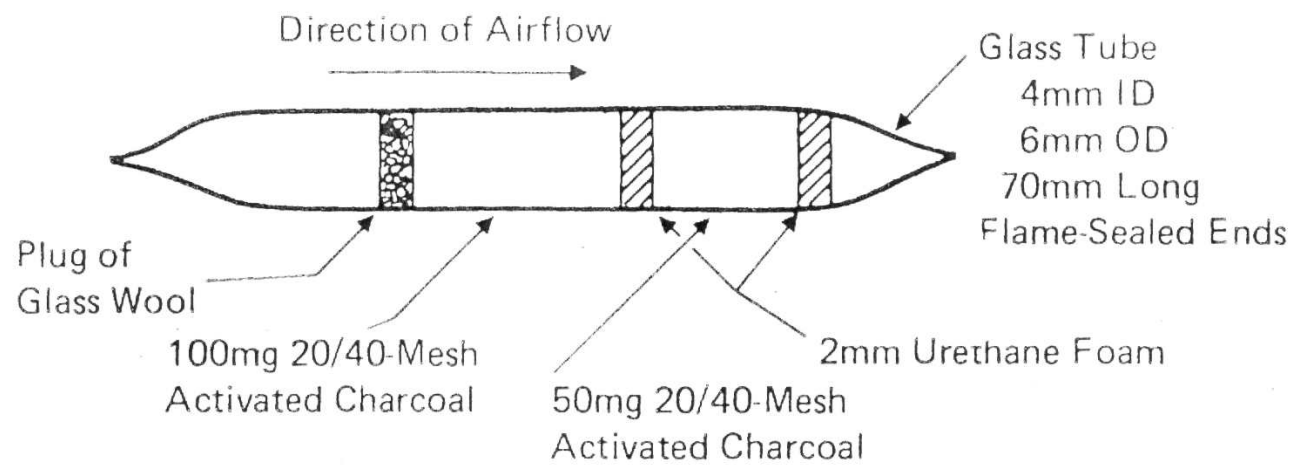


Figura 1

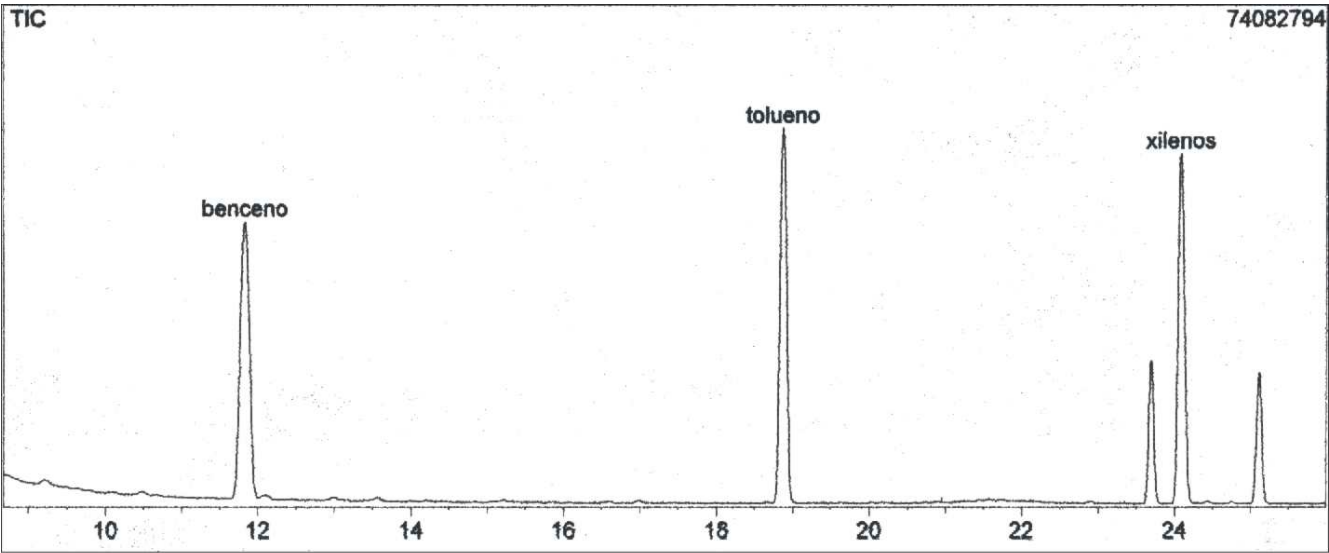
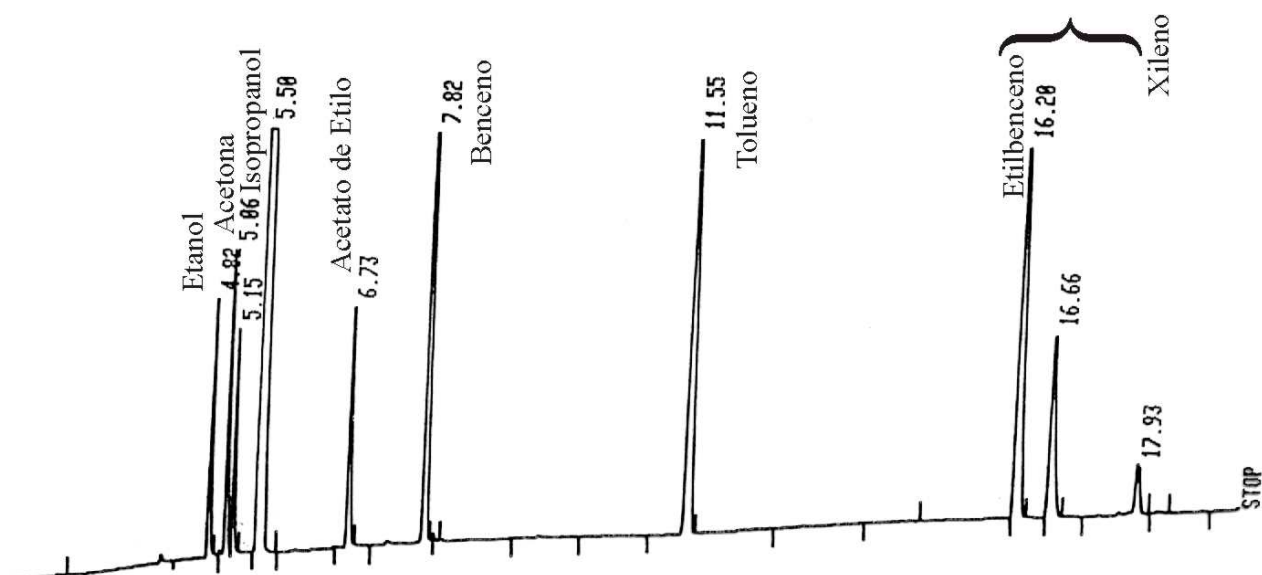


Figura 2



Sustancia	P.M.	P.E. (°C)	Constante dieléctrica (25°C)	RT
Etanol	46.07	78.5	24.3	4.82
Acetona	58.08	56.5	20.7	5.06
Isopropanol	60.09	82.3	18.3	5.15
Acetato de etilo	88.10	77.2	6.0	6.73
Benceno	78.11	80.1	2.3	7.82
Tolueno	92.14	110.6	2.3	11.55
Etilbenceno	106.17	136.2	2.3	16.20
p-Xileno	106.17	138.4	2.2	16.20
m-Xileno	106.17	139.1	2.3	16.66
o-xileno	106.17	144.4	2.5	17.93

Figura 3

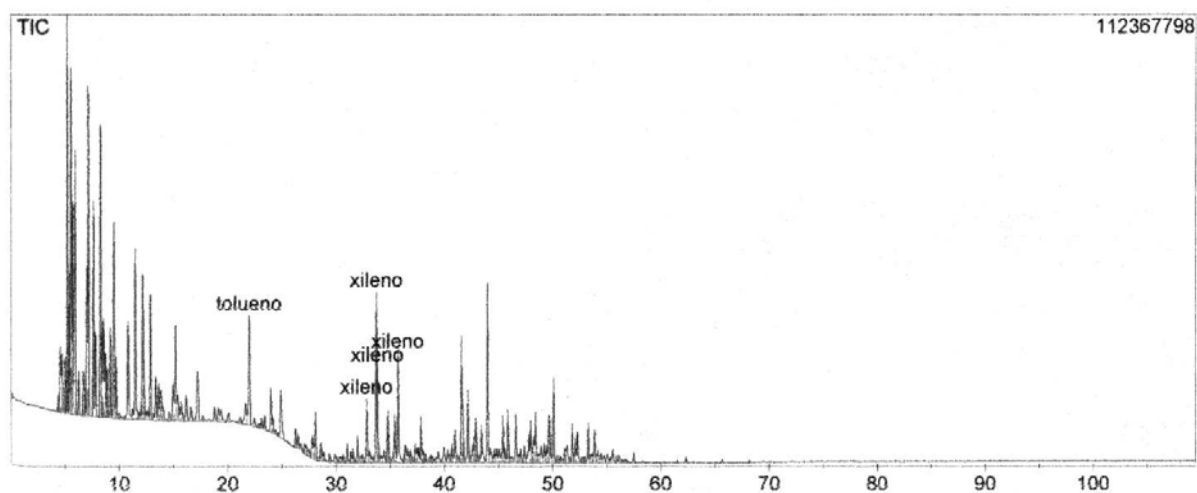


Figura 4. Nafta Común

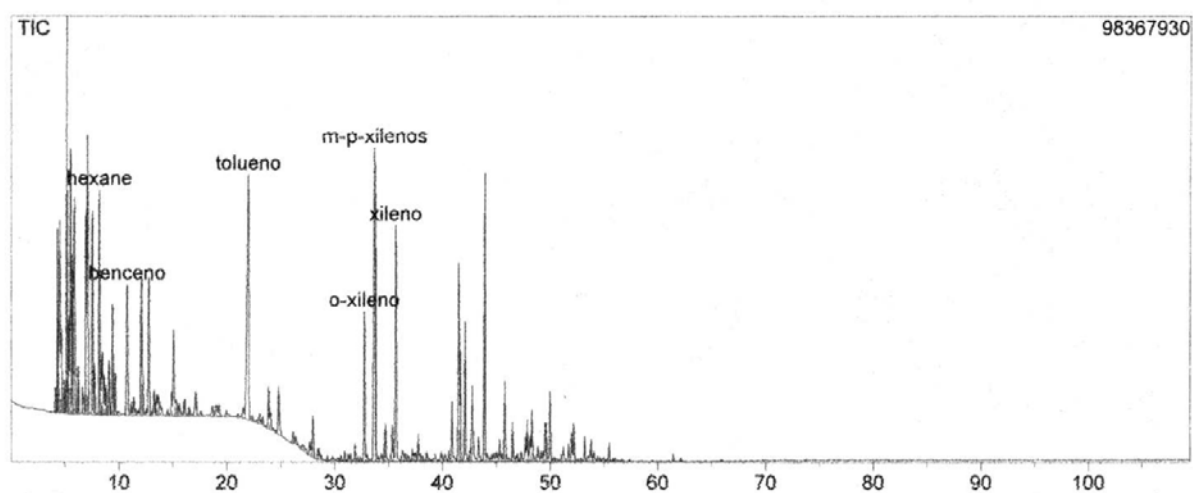


Figura 5. Nafta Especial

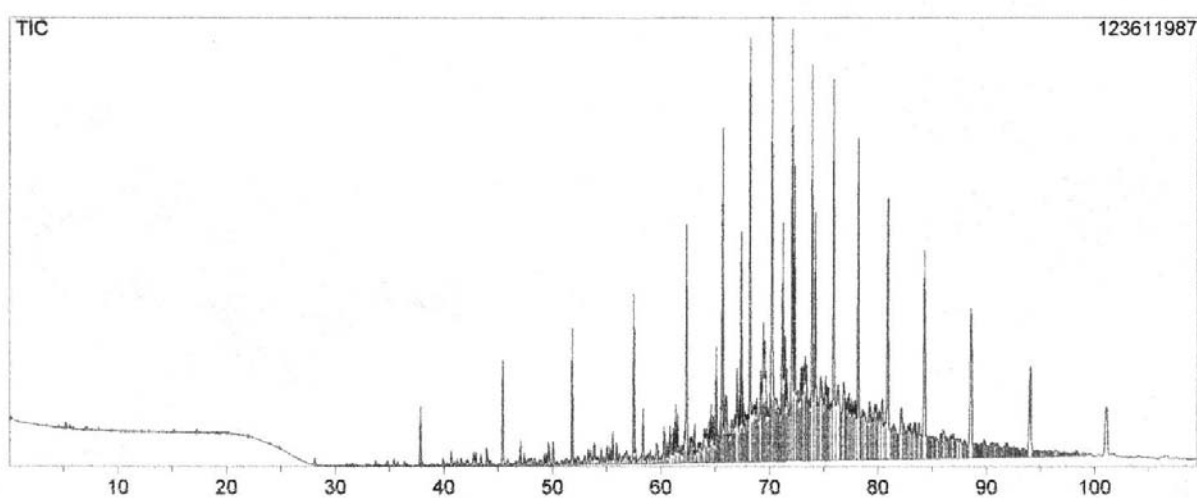


Figura 6. Gasoil

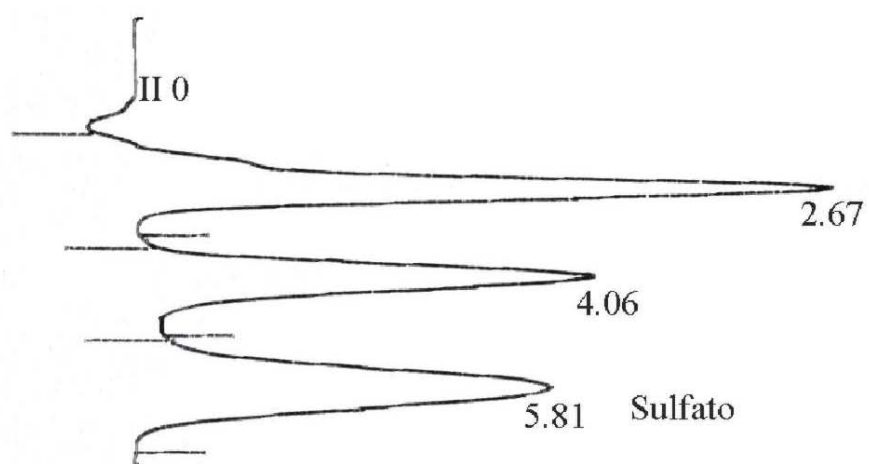


Figura 7

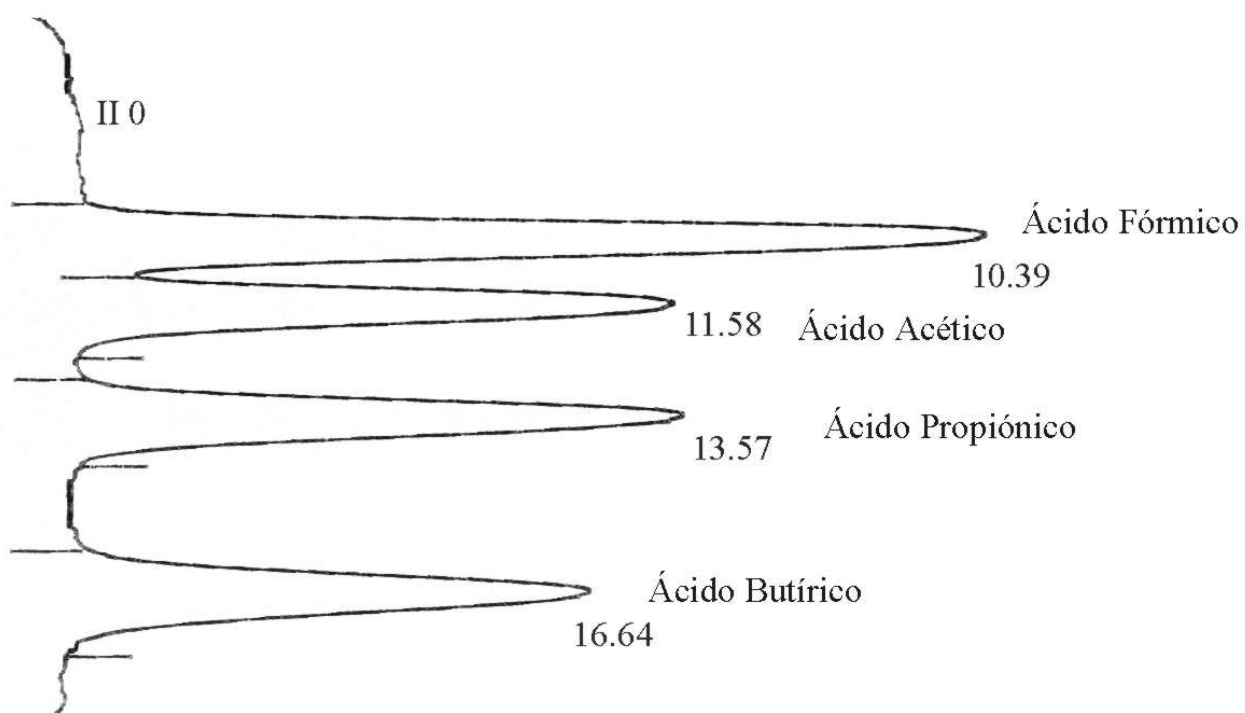


Figura 8