

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 1 de 15

1. OBJETIVO

Describir la metodología para la determinación de Bifenilos Policlorados (PCB) en aceites dieléctricos, utilizando cromatografía de gases con columnas capilares y detector de captura de electrones (ECD).

2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

El procedimiento puede ser aplicado en la determinación de PCB presentes en líquidos aislantes, como los utilizados en transformadores, contaminados con Arocloros individuales o mezclas de Arocloros. También aplica para la determinación de PCB en mezclas conocidas como Askareles, usados como líquidos aislantes.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Fundamento conceptual

Los PCB son un grupo de 209 compuestos relacionados, conocidos como congéneres, los cuales difieren en el número de átomos de cloro unidos a la molécula del bifenilo.

En general, estas sustancias son apolares y no inflamables. La solubilidad en agua está en el rango de 0,08 mg/L a 6 mg/L para congéneres mono y dicloro sustituidos, y entre 0,007 mg/L a 0,175 mg/L para todos los demás. Son solubles en solventes orgánicos, aceites y grasas. Además, los PCB son químicamente inertes bajo condiciones ácidas y básicas, tienen altos puntos de ebullición y baja conductividad eléctrica. Sus propiedades, como la temperatura de ebullición y la presión de vapor, varían con el número de cloros y su posición en la estructura del bifenilo. Los congéneres con uno o cuatro átomos de cloro son líquidos aceitosos y los PCB altamente clorados son grasas y ceras. Son muy resistentes a diversos oxidantes, al oxígeno, metales activos y otros productos químicos.

La unión específica de varios de estos congéneres se utilizó como aceite dieléctrico en transformadores. A estas mezclas, cuya concentración de PCB está sobre el 60% se les conoce como Askareles. Actualmente los Askareles no se utilizan en transformadores nuevos, pero aún hay transformadores activos con estas sustancias como dieléctrico. Al día de hoy se utiliza aceite mineral o siliconado, libre de PCB antes de su uso como dieléctrico. Una vez utilizado, el aceite puede contener PCB, pero estos no deben exceder los 50 mg/kg (o partes por millón).

Diferentes isómeros de PCB con el mismo número de cloros pueden dar una respuesta diferente en el detector. Las mezclas que contienen una misma cantidad de PCB pero diferentes fracciones de isómeros, puede dar diferentes cromatogramas, por lo que esta técnica es efectiva sólo cuando los estándares y los especímenes de prueba están estrechamente relacionados. Los Arocloros son estándares adecuados, ya que estos son las mezclas que se encuentran con mayor frecuencia en líquidos aislantes, entre las que cabe destacar la 1242, 1254 y 1260.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 2 de 15

3.2 Fundamento de la técnica analítica

La cromatografía de gases es una técnica de separación cuyo principio fundamental consiste en la partición diferencial de los analitos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida o sólida. Esta partición depende de la afinidad química del analito por la fase estacionaria y de la presión de vapor del analito.

Entre los detectores más utilizados para el análisis de bifenilos policlorados en matrices ambientales se encuentra el detector de captura de electrones (ECD); detector selectivo ya que responde a compuestos capaces de capturar electrones, particularmente compuestos halogenados. Este detector mide la conductividad eléctrica de la corriente de gas afluente resultante de su exposición a una radiación ionizante de un radio núcleo. El radio núcleo utilizado es el ^{63}Ni , el cual emite partículas β (electrones de baja energía); estas partículas cargadas negativamente colisionan con las moléculas del gas portador produciendo más electrones de alta energía.

Los electrones formados por este proceso establecen una corriente estacionaria entre el ánodo y el cátodo. Se aplica una diferencia de potencial entre 20 V y 100 V de corriente directa. Cuando un analito electronegativo eluye, captura algunos de los electrones del fondo lo cual produce una reducción de corriente estacionaria.

Los iones del analito negativos que se mueven lentamente no son colectados por el ánodo. La extensión de la absorción de electrones, y la reducción de la corriente, es proporcional a la concentración del analito.

3.3 Interferencias del método

El detector de captura de electrones responde a otros compuestos que contienen cloro y a otros materiales electrofílicos que contienen elementos tales como halógenos diferentes al cloro, nitrógeno, oxígeno y azufre. Estas sustancias pueden dar picos con tiempos de retención comparables con los de PCB, por lo que es necesario hacer un pretratamiento de la muestra para remover este tipo de interferencias. La oxidación con ácido sulfúrico y el uso de Florisil son las técnicas más comunes de limpieza.

Además de lo anterior, debido a la pureza o contaminación de reactivos, estándares, solventes, material de vidrio; como consecuencia de limpieza deficiente, procedimientos inapropiados, contaminación cruzada, factores ambientales indeterminados o productos del azar, se pueden producir señales discretas o aumentos en el ruido de la línea base. Para evitar lo anterior se recomienda escoger cuidadosamente la pureza de reactivos y solventes (grado analítico o superior) y demostrar, por medio de los blancos de laboratorio, que la metodología no está siendo afectada por este tipo de interferencias.

La contaminación por ftalatos es una interferencia que se origina por el uso de material de plástico (puntas, tapas, envases, etc.) por lo que debe evitarse en cualquiera de las etapas analíticas. Si es indispensable, el material debe ser de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) y debe comprobarse que su uso no produce interferencias. El material también puede recubrirse, de ser posible, en papel aluminio u otro material que no produzca interferencias en el análisis.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 3 de 15

3.4 Interferencias de la matriz

La sensibilidad del detector de captura de electrones es reducida por el aceite mineral. La misma cantidad de aceite debería pasar a través del detector en la calibración y el análisis de la muestra para asegurar una significativa comparación cuantitativa. Muestra, diluciones estándar y volumen de inyección deben ser cuidadosamente elegidos para equilibrar las interferencias del aceite en el detector. Todas las corridas cromatográficas (curvas de calibración, estándares, control analítico y muestras) deben estar disueltas en el mismo solvente para evitar posibles problemas en la comparabilidad de los picos cromatográficos.

La inyección sucesiva de matrices desconocidas puede producir interferencias por efecto memoria de muestras anteriores, ya sea de componentes de la matriz, como de los analitos de interés. Este problema debe evitarse, realizando una inyección o más de solvente después de la muestras de concentraciones altas, con un elevado ruido de fondo o periódicamente cada número de inyecciones definido en el laboratorio.

4. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL

4.1 Seguridad del analista

Los PCB son compuestos de reconocida toxicidad y persistencia. Como consecuencia de los procesos de síntesis que se emplean para su producción, contienen como impurezas furanos y dioxinas (si bien su contenido puede ser de trazas, su toxicidad es alta). Por otra parte, hay que tener en cuenta la toxicidad de los solventes orgánicos empleados durante el pretratamiento de las muestras, la manipulación y almacenamiento de las muestras y todas las etapas de análisis. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se deben cumplir todas las normas de seguridad para el manejo de estas sustancias para lo cual es necesario conocer toda la información relacionada que se encuentra en la ficha técnica (hoja de seguridad) de cada una de las sustancias que se maneja en este método.

Es muy importante tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- 4.1.1 Utilizar los elementos de protección personal: gafas de seguridad, guantes de nitrilo, respirador con cartuchos para vapores orgánicos y bata de laboratorio.
- 4.1.2 Realizar todas las operaciones que involucren el uso de solventes orgánicos y materiales como florasil en cabina de extracción para vapores orgánicos y en un lugar con suficiente ventilación.
- 4.1.3 Contar con instalaciones y equipo de seguridad fácilmente accesible en el laboratorio, tales como duchas lava ojos, equipo de primeros auxilios y extintores.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 4 de 15

4.2 Disposición de Residuos

Los residuos líquidos generados en el procedimiento deben conservarse en la cabina de vapores orgánicos debidamente sellados, hasta que puedan ser entregados para su destrucción o disposición final. Los residuos sólidos deben disponerse separados de todo tipo de residuos y confinarse en un lugar fresco y seco hasta que puedan ser transportados para su destrucción o disposición final.

5. EQUIPOS

5.1 Balanza analítica con precisión de medida de $\pm 0,0001\text{g}$.

5.2 Agitador vortex (250 rpm o superior).

5.3 Cromatógrafo de gases, equipado con:

5.3.1 Detector de captura de electrones (ECD).

5.3.2 Puerto de inyección split-splitless.

5.3.3 Sistema de adquisición, manejo y registro de datos, que permita obtener como mínimo los datos de tiempos de retención y áreas de los picos.

5.3.4 Horno para la columna cromatográfica con software para realizar corridas con temperatura programable.

5.4 Columnas cromatográficas: Se describe a continuación varias alternativas de columnas:

5.4.1 Columna capilar, Fase metilpolisiloxano (DB-1), diámetro interno 0,32 mm; longitud 30 m y espesor de película 1.0 μm .

5.4.2 Capilar, Fase sílica fundida 95% dimetil 5% fenilpolisiloxano (DB-5) o equivalente, longitud 30 m, diámetro interno 0,25 mm y espesor de película de 0,25 μm .

5.4.3 Columna capilar, Fase Mezcla 1:1 dimetil silicona y polietilenglicol (Durawax-DX3), diámetro interno 0.32 mm, longitud 30 m y espesor de película de 0,25 μm .

5.4.4 Columna capilar, Fase Mezcla sílica polidimetilsiloxano, diámetro interno 0.53 mm, longitud 15 m y espesor de película de 1,5 μm .

6. REACTIVOS

Se deben emplear solventes, reactivos y otros materiales para el análisis de PCB libres de interferencias bajo las condiciones de análisis. Los solventes de "calidad plaguicida" no requieren destilación; sin embargo, siempre se debe determinarse un blanco antes de usar cualquier reactivo.

6.1 Sustancia respectiva a análisis (aceite mineral o siliconado) libre de PCB.

6.2 Solventes: hexano, heptano, isooctano y acetona.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 5 de 15

La calidad mínima requerida de estos solventes es grado cromatográfico. A continuación se ofrece una lista de los diferentes grados de pureza permisibles para los solventes en el análisis de PCB:

- Grado cromatográfico (para cromatografía gaseosa o cromatografía líquida de alta resolución).
- Grado pesticidas (bajo en residuos de compuestos orgánicos).
- Grado análisis en trazas (bajo en residuos de compuestos inorgánicos).

Cada casa fabricante posee sus propios nombres para los diferentes tipos de grados de pureza. Lo más importante, es demostrar que los solventes utilizados no interfieren de ninguna forma con el análisis ya sean de la calidad sugerida o de una superior.

6.3 Solvente especial para aceite mineral.

El análisis de aceite mineral requiere mantener constante la cantidad de aceite mineral que ingresa al equipo. Por ello se usa como solvente una solución aceite:solvente, donde el solvente puede ser hexano, heptano o isooctano. La relación aceite:solvente debe estar entre 1:100 y 1:50 peso a volumen; y siempre debe permanecer constante. Para preparar esta solución se mide entre 0.1 g y 0.2 g del aceite mineral y este se disuelve y afora hasta 10 mL. También puede considerarse medir un volumen y recalcular con base en la densidad del aceite mineral (0.89 g/mL), incurriendo en pérdidas de precisión de hasta el 3%. Se recomienda preparar esta solución para cada día de análisis. Ésta debe almacenarse en un envase ámbar con tapa de teflón cubierta en aluminio, a la oscuridad a una temperatura de 4°C. Su duración máxima es de 15 días.

6.4 Estándares de Arocloros 1242, 1254, y 1260.

6.4.1 Soluciones concentradas de Bifenilos Policlorados. Se puede obtener de soluciones comercialmente disponibles, certificadas por el fabricante o un ente independiente, de 1000 µg/mL, 200 µg/mL o preparadas a partir de estándares certificados, diluyendo el estándar en el solvente escogido para los análisis, de manera que se obtenga una solución entre 1000 µg/mL y 10000 µg/mL. Para garantizar la exactitud es importante corregir los cálculos de la concentración con base en la pureza declarada en el certificado del estándar.

La solución estándar de partida debe transferirse a un vial ámbar de vidrio con tapa con cubierta interna de PTFE, almacenarse a temperatura de 4°C y protegida de la luz. Estas soluciones deben reemplazarse después de 6 meses o en el momento en que los controles analíticos indiquen que la concentración ha cambiado por sobre un $\pm 20\%$ del valor esperado.

6.4.2 Soluciones de trabajo de Bifenilos Policlorados. A partir de la solución **6.4.1** prepare soluciones estándar diluidas de acuerdo a las necesidades de trabajo. Si la muestra que se desea analizar es aceite mineral, la alícuota de la solución **6.4.1** debe disolverse usando el solvente **6.3**. Si el espécimen de la muestra es aceite siliconado la dilución secundaria se realiza con solvente **6.2**.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 6 de 15

6.5 Florisil, adsorbente para impurezas electrofílicas polares. El florisil debe activarse primero al secarlo durante 12 horas a 130°C.

6.6 Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), grado reactivo.

6.7 sulfato de sodio granular (anhidro).

7. MATERIALES E INSUMOS

7.1 Micropipetas con puntas desechables de teflón

7.2 Pipetas Pasteur

7.3 Papel de aluminio

7.4 Marcadores vidriograf

7.5 Pipeteador de caucho

7.6 Balones aforados de vidrio clase A, con tapa esmerilada

7.7 Viales ámbar, con tapa rosca plástica y con *septa* de teflón / goma roja de 2 mL

7.8 Papel absorbente

7.9 Frascos de vidrio ámbar con tapa rosca para residuos de solventes

7.10 Frasco para residuos de PCB

7.11 Viales transparentes de 20 mL, con tapa plástica y con *septa* de teflón

7.12 Jeringas analíticas (10 µL, 100 µL y 1000 µL).

Nota: Todos los viales utilizados para el análisis deben ser nuevos, o en su defecto, previamente lavados y sometidos a calentamiento en horno de secado. Las septas deben ser nuevas. Una vez este tipo de insumos se utilizan para el análisis de PCB en aceites deben descartarse de manera adecuada según las disposiciones de los entes reguladores competentes.

8. CONSIDERACIONES PARA LA TOMA DE MUESTRA

El muestreo consiste en la acción de obtener una muestra representativa en las cantidades necesarias para el análisis que se requiere. En el caso del muestreo de aceites de transformador para el análisis de PCB, la muestra puede ser de varias clases, que se distinguen por la altura del muestreo y si la muestra considera un punto o una región del equipo.

En general los transformadores o contenedores de fluido dieléctrico con PCB pueden tener diferentes diseños. El aspecto más relevante del mismo para el muestreo es la vía de acceso al fluido del equipo. De este modo se pueden distinguir dos clases principales de contenedores:

- Con válvula de salida.
- Sin válvula de salida.

A su vez, los métodos de muestreo posibles pueden clasificarse en:

- Con botella.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 7 de 15

- Con jeringa.
- Con cilindro de acero inoxidable.
- Con sonda

Una vez tomada la muestra se puede hacer *in situ* una determinación semi cuantitativa del contenido de PCB con el objeto de establecer las potenciales diluciones a que haya lugar y el riesgo que se puede sufrir al estar en contacto con ella. Para preservar la identidad de las muestras obtenidas sin poner en riesgo instalaciones o personal, estas deben almacenarse teniendo en cuenta algunas pautas de seguridad.

Remitirse al protocolo “Muestreo de aceites dieléctricos”, para información específica relacionada con el muestreo.

9. LIMPIEZA DEL MATERIAL

Toda la vidriería reutilizable debe limpiarse escrupulosamente inmediatamente después de su uso con al menos tres enjuagues usando acetona (grado técnico o superior). Una vez terminados los análisis el material debe lavarse con una solución de jabón neutro, posteriormente se enjuaga con abundante agua destilada; finalmente, con agua desionizada. Terminados los enjuagues se purga usando solventes por medio de gradiente de polaridad de mayor a menor, tratando el material con acetona y hexano. Cualquier otro método de lavado que demuestre capacidad para eliminar satisfactoriamente los rastros de PCB en la vidriería (lo que debe vigilarse constantemente con blancos de vidriería) se considerará apto para el normal desarrollo del análisis.

Las partes del material que vayan a estar en contacto con el ingreso o salida de la muestra, como boquillas, roscas y tapas, se cubren con papel de aluminio limpio.

Las jeringas analíticas deben purgarse 3 veces, cada vez con solvente fresco, y posteriormente lavarse en gradiente de polaridad, de menor a mayor; o según las indicaciones del fabricante.

Viales de 2 mL, junto con sus tapas y *septa*, puntas de micropipeta, pipetas pasteur, papel aluminio y absorbente; que hayan estado en contacto con el aceite o sus diluciones deben descartarse por separado una vez terminado el análisis, sin posibilidad de reutilizarlos. Estos materiales deben almacenarse para su disposición apropiada.

10. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

10.1 El aceite contaminado con PCB no requiere de un tratamiento especial para el análisis. Si el aislante eléctrico contaminado proviene de algún dispositivo que funciona a la intemperie, es recomendable tratar la muestra con sulfato de sodio granular (anhidro), con el fin de eliminar posible humedad.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 8 de 15

10.2 Usar las soluciones estándar de Arocloros preparadas en 6.4.2 para obtener los cromatogramas de los estándares.

10.3 Pesar 0,1 g a 0,2 g de la muestra en un balón volumétrico y diluir con solvente 6,2; de tal manera que la relación aceite:solvente se encuentre entre 1:100 y 1:50 peso a volumen; y que concuerde con la relación previamente escogida y utilizada en **6.3**.

Si la muestra contiene una cantidad de PCB que excede el rango de trabajo del equipo, la muestra debe diluirse usando el solvente **6.3**.

Para muestras de aceite siliconado, el solvente utilizado siempre es el señalado en el numeral **6.2**. Los aforos y mediciones deben hacerse rigurosa y cuantitativamente; sin embargo no es una exigencia mantener la relación aceite:solvente como en el aceite mineral.

Si la muestra requiere limpieza (el aceite tiene un mal aspecto o se conoce de antemano que contiene interferencias) continúe con la sección **10.4**; de lo contrario, prosiga en **10.6**.

10.4 Disponer 10 mL de la muestra preparada en **10.3**, en un vial de 20 mL, o más, de capacidad. Agregar aproximadamente 5 mL de H₂SO₄ concentrado y tapar el vial, recubriendo la tapa con papel aluminio. Agitar mínimo a 250 rpm durante 1 minuto. Dejar reposar hasta que la interfase, si se produce, se disipe (10 minutos aproximadamente).

Si la coloración de la fase orgánica es más intensa que la de la fase acuosa, o el aceite necesita una limpieza exhaustiva, retirar completamente la fase orgánica con ayuda de una pipeta Pasteur y repetir el proceso de limpieza. Si se considera que el aceite ha quedado suficientemente limpio se puede inyectar directamente una alícuota al GC-ECD (**10.6**).

10.5 Si una vez realizada la limpieza con ácido sulfúrico, la coloración de la fase orgánica persiste se recomienda realizar una limpieza con Florisil. Para ello, medir aproximadamente 0.25 g de Florisil previamente activado en un vial de vidrio, adicionar 5 mL de la solución preparada en **10.4** y tapar cubriendo con aluminio. Agitar mínimo a 250 rpm durante 1 minuto, luego permitir que el adsorbente se deposite en el fondo del vial. Inyectar una alícuota de la fase orgánica en el GC-ECD (**10.6**).

10.6 Tomar una alícuota de la muestra previamente preparada (**10.3**, **10.4** o **10.5** según sea el caso) y llevarla a un vial ámbar para cromatografía. Inyectar y analizar las muestras con las mismas condiciones cromatográficas utilizadas para el estándar.

Si la muestra no puede inyectarse inmediatamente debe almacenarse a 4°C en la oscuridad, debidamente rotulada y tapada.

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 9 de 15

Diluciones adicionales pueden ser necesarias para que las muestras entren en el rango lineal del método. Si se presume que la muestra está altamente concentrada se recomienda realizar diferentes diluciones con el solvente empleado para la elución.

El procedimiento anterior se encuentra esquematizado en el diagrama de flujo mostrado en la **Figura 1**.

PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

10.7 Análisis cromatográfico

Para el cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD) se recomiendan las siguientes condiciones. Condiciones diferentes que demuestren validez también son válidas.

Parámetro	Especificación
Columna	<i>DB-1, DB-5, DX-3, HP-5 o equivalente</i>
Gas de arrastre	<i>Helio</i>
Flujo del gas de arrastre	<i>25 cm/s a 180°C</i>
Presión del gas de arrastre	<i>9 psi</i>
Temperatura del inyector	<i>250°C</i>
Volumen de inyección	<i>2 µL (para Splitless. Depende del Modo de inyección)</i>
Modo de inyección	<i>Split 10:1, Flujo 20 mL/min; Splitless u On-column</i>
Temperatura del detector	<i>300°C</i>
Gas auxiliar	<i>Nitrogeno a 60 mL/min</i>
Programación del horno	<i>160°C @3°C/min (250°C)</i>

10.8 Calibración del método

Cada uno de los Arocloros debe calibrarse previamente, realizando curvas en solvente, que debe escogerse de acuerdo con el tipo de aceite: **6.2** para aceite siliconado y **6.3** para aceite mineral.

Para este efecto se diluye en solvente cada estándar de cada Aroclor, partiendo de las soluciones descritas en **6.4**. Una vez se ha logrado una solución de trabajo confiable, deben realizarse diluciones de la misma a por lo menos 5 puntos diferentes de concentración y en un rango que incluya los niveles de concentración de mayor importancia en el análisis. Una vez los estándares se han inyectado se obtienen los

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 10 de 15

perfiles característicos para cada Aroclor. Este perfil característico permite identificar cualitativamente que Aroclor está presente en las muestras; además, deben escogerse los picos más representativos del perfil; es decir, aquellos con mayor área, resolución, mejor simetría y que sólo pertenezcan al Aroclor en cuestión; para realizar curvas de calibración externa con cada uno de estos picos de modo que cada Aroclor tenga, como mínimo tres picos de cuantificación, cada uno con su respectiva curva de calibración.

11. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

11.1 Calibración por estándares

En la cuantificación de PCB no es necesario saber la composición de cada especie individualmente sino el tipo de Aroclor presente y la cantidad total del mismo. El tipo de Aroclor se identifica cualitativamente, al comparar el perfil obtenido con uno de los estándares conocidos.

Después de identificar el tipo de Aroclor, este se cuantifica por medio de los picos escogidos en **11.2**. Cada pico tendrá una concentración característica. Esta se calcula de la siguiente manera.

$$C_{PCB} = \alpha A + I$$

Donde:

C_{PCB} : Concentración de PCB (en $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$).

A : Área del pico.

α : Pendiente (obtenida de la regresión lineal realizada en **11.2**).

I : Intercepto (obtenido de la regresión lineal realizada en **11.2**).

La concentración obtenida de cada pico se promedia (aritmética o ponderadamente) para obtener un resultado global de la concentración del Aroclor. Es importante realizar la cuantificación teniendo en cuenta los picos más representativos (altura, área), verificar la veracidad de los datos y analizarlos usando herramientas estadísticas. Si las concentraciones muestran resultados dispares con desviaciones por fuera de lo admitido no puede reportarse presencia del Aroclor ni su concentración en la muestra; no obstante, debe informarse la presencia de PCB en la misma.

La regresión lineal puede corresponder a una calibración externa o a una calibración por estándar interno. Dependiendo del tipo de calibración la fórmula que define la pendiente α varía. Este método es aplicable a la cuantificación de PCB como Arocloros o como congéneres.

11.2 Calibración por Factor de Respuesta

Los Arocloros, o los PCB como congéneres, pueden cuantificarse usando el método de Factor de Respuesta (RF). Para ello se usa un estándar interno en conjunto con un estándar de una concentración similar a la que podría tener la muestra. Una vez analizado el estándar y la muestra se utiliza la siguiente ecuación:

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 11 de 15

$$C_{PCB} = \frac{A_X}{A_{IX}} \times \frac{A_{IS}}{A_S} \times C_S$$

Donde:

C_{PCB} : Concentración de PCB en la muestra (en $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$).

A_X : Área del pico en la muestra.

A_{IX} : Área del estándar interno en la muestra.

A_S : Área del pico en el estándar.

A_{IS} : Área del estándar interno en el estándar.

C_S : Concentración de PCB en el estándar (en $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$).

11.3 PCB como Arocloros

En caso de que la concentración final de PCB en la muestra se reporte como Arocloros en aceite (mg/kg), se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$PCB_T = C_{PCB} \times \frac{1}{R_{AS}} \times \frac{1}{\rho_A}$$

Donde:

PCB_T : Concentración total de PCB en el aceite ($\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{kg}_{\text{aceite}}$).

C_{PCB} : Concentración de PCB (en $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$).

R_{AS} : Relación aceite/solvente (6.3 y 10.3) (en $\text{kg}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{solvente}}$).

ρ_A : Densidad del aceite (en $\text{kg}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{aceite}}$. Sólo se usa si la R_{AS} está expresada como $\text{L}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{solvente}}$).

Es importante resaltar que la PCB_T es una aproximación del contenido real de PCB. Para que sea verosímil, el perfil de la muestra debe coincidir satisfactoriamente con el de un Aroclor únicamente. Para mezclas de Arocloros o perfiles irreconocibles es indispensable realizar la cuantificación por congéneres individuales, procedimiento que no se cubre en este protocolo.

11.4 PCB como congéneres

Cuando los PCB se han analizado como congéneres cada uno se concibe como un analito individual. Independiente del método de calibración utilizado, la concentración final de PCB, a partir de la determinación de los congéneres se calcula así:

$$PCB_T = \left(\sum_{i=1}^n C_{PCB_i} \right) \times \frac{1}{R_{AS}} \times \frac{1}{\rho_A}$$

Donde:

PCB_T : Concentración total de PCB en el aceite ($\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{kg}_{\text{aceite}}$).

C_{PCB_i} : Concentración de cada congener individual (en $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$).

n : Cantidad total de congéneres cuantificados.

R_{AS} : Relación aceite/solvente (6.3 y 10.3) (en $\text{kg}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{solvente}}$).

ρ_A : Densidad del aceite (en $\text{kg}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{aceite}}$. Sólo se usa si la R_{AS} está expresada como $\text{L}_{\text{aceite}}/\text{L}_{\text{solvente}}$).

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 12 de 15

La PCB_T es una medida en base húmeda. Si es necesario expresarla en base seca, debe determinarse el porcentaje de humedad con un método válido y recalcularla partiendo de la PCB_T obtenida anteriormente.

12. ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD ANALÍTICA

Remitirse al protocolo “Aseguramiento de la Calidad y Estandarización de Métodos Cromatográficos”, para especificaciones de los procedimientos de control de calidad.

El laboratorio debe demostrar la competencia técnica para aplicar la metodología en el análisis de PCB y otros contaminantes ambientales con el fin de asegurar y demostrar la obtención de resultados confiables. El laboratorio deberá implementar, mantener, soportar y aplicar las buenas prácticas de laboratorio, que son la base para las demás estrategias de demostración de la competencia. Lo anterior incluye un programa formal de aseguramiento de la calidad. El laboratorio también debe mantener registros de los documentos de control de calidad generados.

12.1 Demostración de la Competencia

El requerimiento mínimo de control de calidad exigido incluye la demostración de la capacidad del laboratorio, análisis de blancos de reactivos, la muestra de control de laboratorio y muestras enriquecidas.

Cada laboratorio debe demostrar ser competente para llevar a cabo el análisis de PCB. Esto implica competencia en el método de preparación de la muestra y la técnica de determinación utilizada, generando datos aceptables de exactitud y precisión para el analito de interés en una matriz sin interferentes. El laboratorio debe verificar la validez de sus figuras de mérito cada vez que se realice un cambio de personal o se realicen cambios en los equipos.

Para demostrar la capacidad inicial del laboratorio se debe determinar las figuras de mérito de la metodología de análisis (linealidad y rango de trabajo, porcentaje de recuperación, la desviación estándar relativa y el límite de detección; para cada Aroclor) a partir de los datos obtenidos en el proceso de validación. Las figuras de mérito que se obtengan con este método dependen del tratamiento de la muestra y su efecto matriz. Cada laboratorio está en capacidad de escoger los criterios de aceptación regulados que utilizará para sus figuras de mérito.

12.2 Control de Calidad del Método

El laboratorio debe evaluar el efecto matriz sobre el desempeño del método, determinando precisión, exactitud y límite de detección.

El análisis de las muestras se realiza por secuencias. Cada secuencia de análisis contiene un máximo 20 muestras, además del control analítico que consiste en un blanco de reactivos (inyectado como chequeo para confirmar la ausencia de contaminación cruzada), blanco de muestra, la muestra de control de laboratorio, una réplica de muestra

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 13 de 15

y una muestra enriquecida con el analito. La recuperación de los analitos en la muestra enriquecida debe ser determinada y comparada con los límites de control establecidos por el laboratorio.

La muestra de control de laboratorio consiste en una alícuota de una matriz limpia (control), similar a la matriz de la muestra y de igual peso o volumen, dopada con los analitos de interés. Cuando los resultados del análisis de la muestra enriquecida indican un problema potencial debido a su composición, el resultado de la muestra de control de laboratorio se utiliza para verificar que el laboratorio puede realizar el análisis en una matriz sin interferentes.

La calibración debe verificarse regularmente usando la muestra de control de laboratorio, cuyo valor de concentración debe estar entre $\pm 15\%$ de la concentración esperada. Cuando la concentración del estándar excede los límites aceptables, el laboratorio debe detener el análisis y tomar la acción correspondiente.

Si la calibración se realiza utilizando un estándar interno, éste debe evaluarse para ser aceptado. La medida del área del estándar interno no debe superar el $\pm 50\%$ de área del promedio calculado en la calibración. Cuando el área del estándar interno esta fuera de los límites, el laboratorio debe verificar la metodología y efectuar las medidas necesarias para mantener la validez de su método.

Se recomienda que el laboratorio adopte prácticas adicionales de aseguramiento de la calidad para el uso de este método. Las prácticas específicas que se deben realizar dependen tanto de las necesidades del laboratorio como de la naturaleza de las muestras. El laboratorio debe analizar materiales estándar de referencia y participar en estudios de evaluación relevantes.

12.3 Desempeño del Método.

El procedimiento descrito en el presente protocolo fue corroborado. Para ello se utilizó aceite mineral nuevo, hexano para análisis de trazas y estándares certificados de los Arocloros. Se analizaron extractos de muestras que contenían una adición de los compuestos de interés a dos concentraciones distintas. Se determinó la precisión evaluada como repetibilidad instrumental y reproducibilidad intermedia del método; así como la exactitud del mismo.

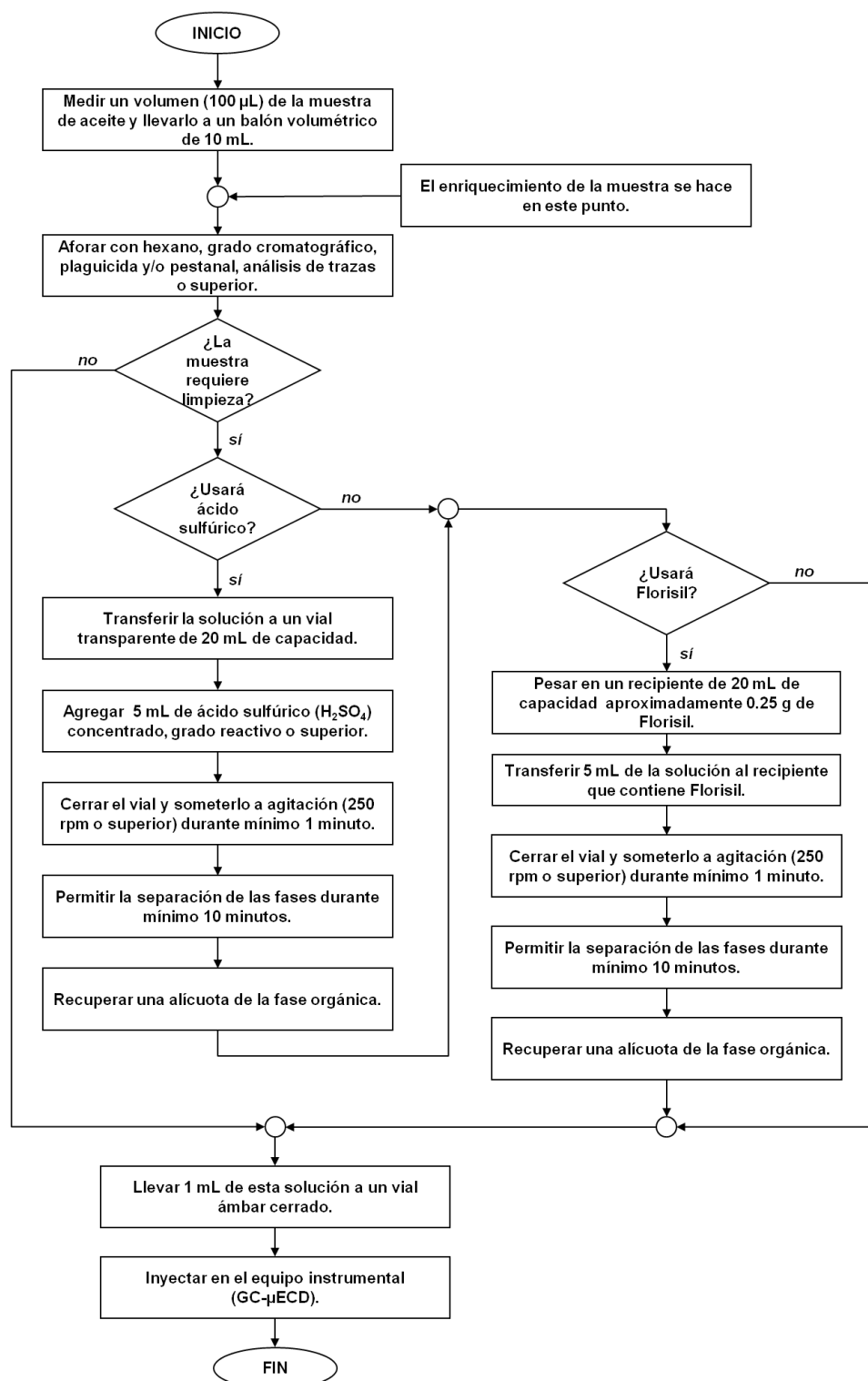


Figura1. Diagrama de flujo general del procedimiento

 IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCB) EN ACEITES DIELECTRICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES	Código: M2-SAPc-01
		Versión: 1.0
		Fecha: 2013-02-15
		Página: 15 de 15

13. PROPUESTA DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Ver el documento “Aseguramiento de la Calidad y Estandarización de Métodos Cromatográficos”.

14. BIBLIOGRAFÍA

- ESTADOS UNIDOS. ASTM. Estándar D4059-00 (2010). (5, octubre, 2010). Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Insulating Liquids by Gas Chromatography. Pensilvania, 2010. p. 1 – 11.
- SUIZA. IEC. CEI/IEC 61619: 1997. Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography. Genova, 2007. p. 1 - 62.
- ESTADOS UNIDOS. EPA. EPA-600/4-81-045 (1982) (Septiembre, 1982). Test Method: The Determination of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Fluid and Waste Oils. 1982. p. 1 - 20.