

Puesta a punto y validación de un método analítico para la determinación de hidrocarburos del petróleo (TPH) en aguas mediante cromatografía de gases y detector FID



Máster de Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria 2019-20



Cofrade Romero, Brinidilda Dolores^(1*), Ballesteros Martín, María de la Menta⁽¹⁾, González, María del Mar⁽²⁾, Santiago Gómez, Manuel⁽²⁾

(1)Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, Área de Ingeniería Química, Universidad Pablo de Olavide. Ctra. de Utrera km1 41013, Sevilla, España.

(2)Departamento de Química Orgánica, Técnicos en Agroalimentación MICROAL, S.L. Polígono Industrial PIBO, Av. Castilleja de la Cuesta nº5, Bollullos de la Mitación, Sevilla, España.

Introducción

Los hidrocarburos totales de petróleo (TPHs) se liberan al medio ambiente contaminando principalmente las aguas superficiales, especialmente en zonas cercanas a lugares de producción y almacenamiento, aunque también durante la manipulación, transporte y procesamiento. La evaluación de esta contaminación se realiza midiendo las concentraciones de productos derivados del petróleo en el agua [1]. Los métodos más utilizados para la determinación de TPHs son absorción infrarroja (IR) y cromatografía de gases (GC). Actualmente el método más usado es la CG, debido a la suspensión del de absorción IR en Europa. Este método tiene una alta sensibilidad, selectividad y amplia gama de hidrocarburos capaces de detectar [2]. Por tanto, en este trabajo se pretende poner a punto y validar un método capaz de identificar y cuantificar hidrocarburos de cadena entre C7-C40, mediante cromatografía gaseosa con un detector de ionización de llama (CG-FID) en aguas continentales, para que así el laboratorio analítico pueda ofrecer a sus clientes unos resultados fiables y reproducibles.

Marco teórico

Validación de un método analítico [3]:

Diseño

- Definición de la aplicación, propósito y alcance del método
- Definición de los parámetros de rendimiento y criterios de aceptación
- Diseño de los experimentos de validación
- Descripción de las características relevantes requeridas para el equipamiento
- Calificación de los materiales, estándares y reactivos
- Evaluación y autorización de la validación

Ejecución

- Realización de los experimentos de pre-validación
- Ajuste de los parámetros del método
- Realización de los experimentos de validación interna completa
- Desarrollo de los procedimientos operativos estandarizados para ejecutar el método en la rutina
- Definición del tipo y frecuencia de pruebas adecuadas para el control de calidad analítico en controles de rutina

Puesta a punto

Rectas de calibrado

n-alcano (ppm)	
Recta 1	Recta 2
0,2	1
0,4	2
0,6	5
0,8	7
1	10

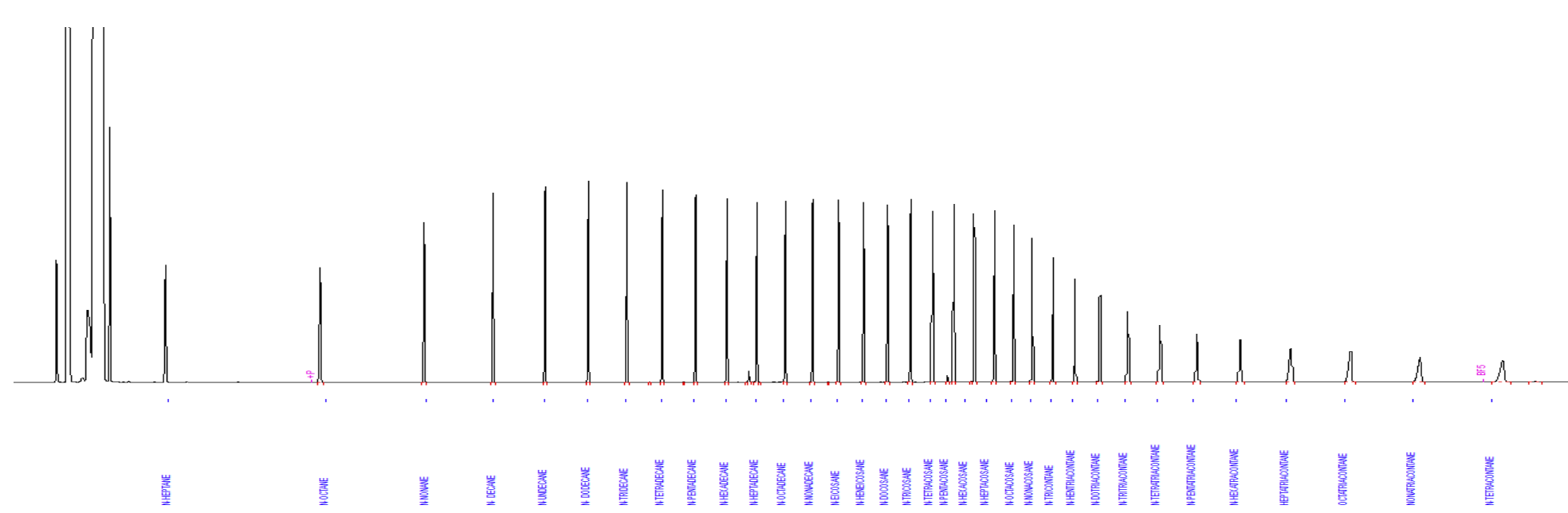


Figura 1. Cromatograma del patrón n-alcano (C7-C40) a 500ppm

Tabla 1. Disoluciones del patrón n-alcano (C7-C40) para realizar las rectas de calibrado

Referencias

[1] Wang, Z., Li, K., Fingas, M., Sigouin, L., & Menard, L. (2002). Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques, 971, 173–184. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01003-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01003-8).

[2] Drozdova, S., Ritter, W., Lendl, B., & Rosenberg, E. (2013). Challenges in the determination of petroleum hydrocarbons in water by gas chromatography (hydrocarbon index). Fuel, 113, 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.058>.

[3] Norma UNE-EN ISO 9377-22:2001. Calidad del agua. Determinación del índice de hidrocarburos. Parte 2: Método por extracción con disolvente y cromatografía de gases. (Versión corregida en fecha 2015-12-16).

[4] Fao, L. A. A. (2005). Proyecto TCP/RLA/3013 (A) "Desarrollo de un sistema integral de aseguramiento de calidad para laboratorios de análisis de alimentos en américa del sur" 3013, 1–85.

Proceso de extracción

Normativa UNE-EN ISO 9377-22:2001 [4]

Procedimiento de extracción

Acidificación de la muestra a pH 2 con HCl 12 M
Adición de 80 g de MgSO₄ (evita emulsiones)
Adición de 50 mL de la solución patrón del disolvente de extracción
Agitación durante 30 min
Decantación en embudo tras la adición de 50 mL H₂O
Centrifugación durante 10 min a 3000 rpm (si hay emulsión)

Procedimiento de purificación

Separación en columna de Florisil lavando previamente con 10 ml de CH₂Cl₂ y recuperando con 20 ml de CH₂Cl₂

Procedimiento de concentración

Concentración del extracto hasta 6 mL en rotavapor
Concentración del extracto hasta <1 mL por medio de una corriente suave de N₂
Se enrrasa hasta un 1 mL con CH₂Cl₂

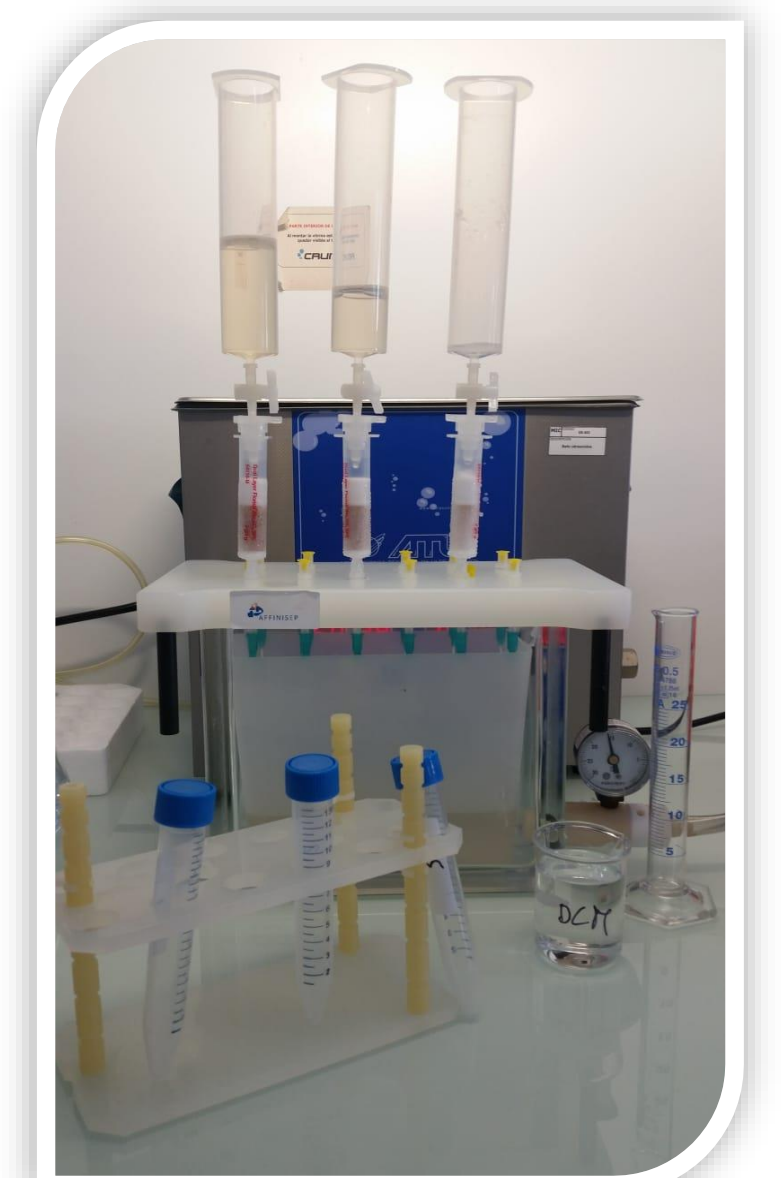


Figura 2. Purificación en columna de Na₂SO₄ y Florisil

Proceso cromatográfico

Normativa UNE-EN ISO 9377-22:2001 [4]

Programa CG-FID:

Liner: split
T^a de inyección: 330-350°C
Volumen de inyección: 1 µL
Columna: SC-1, 30 m
Flujo: 1,40 mL/min
Gas portador: H₂
Programa de T^a del horno: 40 °C 2 min
30 °C/min hasta 320 °C 320 °C durante 15 min
Detector: detector de ionización de llama (FID)
T^a detector: 320°C
Tiempo del cromatograma: 30 min



Figura 3. Muestras y diluciones antes de analizar en el CG



Figura 4. Cromatografo de gases Perkin Elmer Clarus 580