

## 1. OBJETIVO

Describir la metodología para la determinación de Bifenilos Policlorados (PCB) en superficies sólidas contaminadas con PCB, utilizando Cromatografía de Gases con columnas capilares y con detector de captura de electrones.

## 2. ALCANCE DE LA APLICACIÓN

El procedimiento puede ser aplicado en la determinación de PCB presentes en superficies sólidas contaminadas con este tipo de compuestos, el método es adecuado para hacer un análisis cualitativo rápido en muestras sólidas y determinar si están contaminadas por encima de los límites permisibles.

## 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 6.0 mg/L para congéneres mono y dicloro sustituidos, y entre 0.007 mg/L y 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.

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 solo cuando los estándares y los especímenes de prueba están estrechamente relacionados. Los Arocloros 1242, 1254 y 1260 son estándares adecuados, ya que estas mezclas son las que se encuentran con mayor frecuencia como líquidos aislantes.

### 3.2 Fundamento de la Metodología

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. 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 afluyente resultante de su exposición a una radiación ionizante de un radio núcleo. El radio núcleo utilizado es el  $^{63}\text{Ni}$ , el cual emite partículas  $\beta$  (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 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

Las interferencias en esta metodología pueden originarse 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 pesticida 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.

Se debe demostrar de manera rutinaria que todos los reactivos, solventes, elementos de laboratorio y equipos se encuentran libres de interferencias para lo cual se utilizan los blancos de laboratorio.

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.

Los estándares de calibración, las muestras de control y las muestras para análisis deben estar disueltos en el mismo solvente para evitar posibles problemas en la comparabilidad de los picos cromatográficos.

### **3.4 Interferencias de matriz**

Verificar que no se presente contaminación durante la recolección, almacenamiento y transporte de las muestras. Es indispensable que se analice blancos de muestra para demostrar que no se presenta este tipo de contaminación y proporcionar validez a los resultados.

Tener en cuenta que dependiendo del origen de las muestras, se pueden presentar interferencias por efecto de matriz.

Las interferencias de matriz pueden variar dependiendo del tipo de superficie de la cual sea tomada la muestra y ocurren por la coextracción de contaminantes contenidos en ella.

## **4. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL 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:

- 4.1.2 Utilizar los elementos de protección personal: gafas de seguridad, guantes de nitrilo, respirador con cartuchos para vapores orgánicos y bata de laboratorio.
- 4.1.3 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.
- 4.1.4 Contar con instalaciones y equipo de seguridad fácilmente accesible en el laboratorio, tales como duchas lava ojos, equipo de primeros auxilios y extintores.

### **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  $\pm 0,0001g$
- 5.2** Agitador vortex (1000 rpm o superior).
- 5.3** Cromatografo de gases, equipado con:
- Detector de captura de electrones (ECD).
  - Sistema de inyección split-splitless
  - Sistema de adquisición, manejo y registro de datos, que permita obtener como mínimo los datos de tiempos de retención y áreas de los picos.
- 5.4** Horno para la columna cromatográfica con software para realizar inyecciones con temperatura programable.
- 5.5** Ultrasonido.
- 5.6** Columnas cromatográficas: Se describe a continuación varias alternativas de columnas:
- Columna capilar, Fase metilpolisiloxano (DB-1), diámetro interno 0.32 mm, longitud 30 m, espesor de película 1.0  $\mu m$ .
  - Capilar, Fase sílica fundida 95% dimetil 5% fenilpolisiloxano (DB-5) o equivalente, longitud 30 m, diámetro interno 0,25 mm, espesor de película de 0,25  $\mu m$ .
  - Columna capilar, Fase Mezcla 1:1 dimetil silicona y polietilenglicol (Durawax-DX3), diámetro interno 0.32 mm, longitud 30 m, espesor de película 0.25  $\mu m$ .
  - Columna capilar, Fase Mezcla sílica polidimetilsiloxano, diámetro interno 0.53 mm, longitud 15 m y espesor de película de 1,5  $\mu m$

## 6. REACTIVOS

Se deben emplear solventes, reactivos y otros materiales para el análisis de bifenilos policlorados libre de interferencias bajo las condiciones de análisis

### 6.1 Estándares de Arocloros 1242, 1254, y 1260.

- 6.1.1 Soluciones concentradas de Bifenilos Policlorados. Se puede obtener de soluciones comercialmente disponibles, certificadas por el fabricante o un ente independiente, de 1000  $\mu g/mL$  o preparadas a partir de estándares certificados de la siguiente manera: Preparar una solución concentrada (5000  $\mu g/mL$ ) pesando con precisión alrededor de 0.0500 g del material certificado. Disolver el material en Hexano y diluir a un volumen de 10.0 mL en un balón volumétrico.

Aplique la corrección en los cálculos de la concentración con base en la pureza declarada en el certificado del estándar. Transfiera la solución estándar a un vial ámbar de vidrio con tapa con cubierta interna de PTFE y almacene a temperatura de 4°C y protegida de la luz. Estas soluciones deben reemplazarse después de 2 meses o en el momento en que los resultados de comparación con los blancos fortificados o las muestras de control indiquen que presentan problemas.

6.1.2 A partir de la solución 6.1.1 preparé soluciones estándar diluidas de acuerdo a las necesidades de trabajo. Si la muestra que se desea analizar es aceite mineral contaminado con PCB, se toma una alícuota de **6.1.1** y se disuelve, de tal manera que la relación solvente/aceite mineral sea por lo mínimo 50:1. Si la muestra (espécimen) es aceite siliconado la dilución secundaria se realiza con solvente únicamente.

## 6.2 Solventes

Hexano, acetona, heptano o isooctano. 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. Los solventes de "calidad plaguicida" no requieren destilación; sin embargo, siempre se determina un blanco antes de usarse.

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

6.4 Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), grado reactivo.

6.5 sulfato de sodio granular (anhidro).

## 7. MATERIALES E INSUMOS

7.1 Frascos de 40-50 mL tapa rosca.

7.2 Jeringas Capilares o micropipetas con puntas desechables de teflón de 100 µL, 250 µL y 500 µL.

7.3 Acrodiscos de nylon 0,45 µm (13 mm diámetro o 20 mm).

7.4 Pipetas Pasteur.

7.5 Probetas graduadas de vidrio de 200 mL y 50 mL

7.6 Papel de aluminio

7.7 Marcadores vidriograf

7.8 Pipeteador de caucho

7.9 Balones aforados de vidrio clase A con tapa esmerilada de 5 mL.

7.10 Viales transparentes tapa rosca, de 2 mL y 4 mL de capacidad con tapa rosca y con septa de teflón /goma roja

7.11 Papel absorbente

- 7.12 Sistema de concentración con nitrógeno de alta pureza.
- 7.13 Embudo de porcelana o vidrio de vástago mediano
- 7.14 Frascos de vidrio ámbar con tapa rosca para residuos de solventes.
- 7.15 Frasco para residuos de PCB.

## **8. CONSIDERACIONES PARA LA TOMA DE MUESTRA**

A menudo es necesario tomar muestras de superficies sólidas en edificaciones, equipos, maquinaria o en el ambiente en donde se han producido derrames o presentado incendios de PCB, o se sospeche que éstos hayan ocurrido. También, cuando se descontaminan de PCB las superficies internas de los transformadores u otros equipos, es necesario analizar estas superficies con el fin de verificar que la tarea de descontaminación ha sido exitosa.

Las superficies sólidas se clasifican dentro de dos categorías: permeables e impermeables. Ejemplo de superficies permeables son aquellas en que los PCB líquidos migran hacia el interior de la superficie e incluyen pavimento asfáltico, madera sin pintura, concreto sin pintura. Ejemplo de superficies sólidas impermeables pueden ser las superficies metálicas, cerámica, superficies pintadas donde la pintura se encuentra en buenas condiciones, etc.

### **8.1 Muestreo de Superficies Sólidas Permeables**

Los líquidos PCB que ya han migrado a través de los materiales permeables, tales como la madera y el concreto sin pintura, entre más tiempo transcurra desde que se presentó el derrame, mayor será la profundidad de la contaminación.

Para obtener muestras de estos materiales, es mejor tomar una muestra intacta del núcleo, utilizando un taladro y un descorazonador limpio. El núcleo recolectado puede entonces ponerse en un recipiente de vidrio limpio, rotulado y luego se debe enviar al laboratorio junto con el formato de cadena de custodia. A veces es importante saber cómo cambia la concentración de PCB dependiendo de la profundidad y, por lo tanto, en dichas circunstancias, se pueden hacer submuestras del núcleo y cada uno de estas submuestras debe remitirse en un recipiente por separado.

Utilizar siempre los guantes y equipos de protección personal adecuados.

Nunca reutilizar los equipos de muestreo o recipientes de muestras que hayan estado en contacto con PCB, a no ser que se limpien apropiadamente.

### **8.2 Muestreo de Superficies sólidas Impermeables**

Las superficies impermeables, tales como el metal, la madera o el concreto pintados, la cerámica, etc., son superficies donde los PCB no pueden penetrar fácilmente la superficie exterior (cabe anotar, sin embargo, que con el tiempo los PCB pueden disolver cierto tipo de pintura). A menudo es importante tomar muestras de estas superficies, a fin de valorar el riesgo de salud que representa para los humanos que puedan tener contacto con estas superficies contaminadas o para verificar el progreso o éxito de los trabajos de limpieza o descontaminación de equipos.

### **8.3 Equipo de muestreo requerido**

- 8.3.1. Recipientes de vidrio limpios para muestras, cada uno con relleno de algodón y/o gasa estéril.
- 8.3.2. Plantillas desechables utilizadas para delimitar el área a muestrear
- 8.3.3. Guantes desechables adecuados
- 8.3.4. Tenazas o pinzas metálicas
- 8.3.5. Hexano con grado de pesticida con bureta de bomba

### **8.4 Preparación previa a la toma de la muestra**

- 8.4.1 Ubicar en cada uno de los recipientes de vidrio de 250 mL limpios, almohadillas de algodón y/o gasa estéril de 5 x 5 cm, equivalentes a aproximadamente 0,5 g. Los recipientes se sellan, con revestimiento de teflón o papel aluminio limpiado con hexano.
- 8.4.2 Preparar plantillas desechables de tal manera que los bordes interiores representen una superficie mínima de 100 cm<sup>2</sup> (10x10 cm). La plantilla puede ser de cualquier forma, apropiada para la superficie a ser probada (cuadrada o rectangular, usualmente). Se pueden sacar muestras de superficies por debajo de los 100 cm<sup>2</sup>, si las circunstancias así lo requieren; sin embargo, con dicho procedimiento se puede correr el riesgo de no detectar los PCB, debido a las limitaciones del equipo analítico del laboratorio. Generalmente, las plantillas se hacen de papel pesado o cartón y no se deben reutilizar entre muestras.

## **9. LIMPIEZA DEL MATERIAL**

Toda la vidriería reutilizable debe limpiarse escrupulosamente inmediatamente después de su uso con al menos tres enjuagues con acetona grado analítico para el material a ser reutilizado; el lavado de material se hace con solución de jabón neutro, enjuague con abundante agua destilada preferiblemente caliente y se trata con acetona o éter de petróleo para análisis y hexano para análisis de residuos. Las partes del material que vayan a estar en contacto con el ingreso o salida de la muestra, se cubren con papel de aluminio limpio.

## **10. PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

- 10.1 En un recipiente de vidrio de 50-100 mL con revestimiento de papel aluminio en la tapa, ubicar dos almohadillas de algodón y/o gasa estéril de 5 x 5 cm o 0,5 g aproximadamente cada una.
- 10.2 Preparar una plantilla de cartón cuadrada hueca de 10x10 cm recubierta con papel aluminio.

- 10.3 Tomar una almohadilla de algodón y/o gasa estéril del recipiente usando una pinza metálica, e impregnarla de manera uniforme con hexano por una de las caras usando una pipeta Pasteur. El algodón no debe quedar goteando hexano.
- 10.4 Ubicar la superficie sólida a determinar contaminación con PCB sobre una base de papel aluminio y sobre ella la plantilla, colocar la almohadilla de algodón y/o gasa estéril sobre la superficie, dejando la superficie del algodón y/o gasa impregnado de hexano en contacto con la superficie.
- 10.5 Frotar la superficie sólida con la almohadilla de algodón y/o gasa empezando por una de las esquinas, de manera horizontal y vertical asegurándose que la superficie sólida quede completamente limpia.
- 10.6 Ubicar la almohadilla de algodón y/o gasa dentro de un recipiente limpio.
- 10.7 Tomar la segunda almohadilla de algodón y/o gasa nueva del recipiente, impregnarla de manera uniforme con hexano por una de las caras usando una pipeta Pasteur y realizar una segunda limpieza tal como se indica en **10.6**. Si después de realizar las dos limpiezas, aún se observa trazas de aceite en la superficie, se recomienda realizar limpiezas adicionales reemplazando el algodón y/o gasa hasta que no permanezcan trazas de aceite en el área muestreo. En este caso se realizarán las extracciones independientes en un recipiente por cada dos almohadillas de algodón y/o gasa y al final se unirán los extractos, según el procedimiento que se describe a continuación:
- 10.8 Ubicar la segunda almohadilla de algodón y/o gasa en conjunto con la primera dentro del recipiente limpio. Adicionar un volumen aproximado de 20 mL de Hexano. Tapar el recipiente y sonicar durante 20 min.
- 10.9 Llevar los 20 mL del extracto a un recipiente limpio de 40-50 mL.
- 10.10 Realizar una segunda extracción de las almohadillas de algodón y/o gasa con 15 mL de solvente durante 20 minutos.
- 10.11 Colectar el segundo extracto con el primero, al final, presionar las almohadillas de algodón y/o gasa evitando cualquier pérdida del solvente. Secar con rotoevaporador o con corriente de nitrógeno hasta un volumen exacto de 5 mL.
- 10.12 Si la muestra requiere limpieza continuar con la sección **10.13**; de lo contrario, proseguir en **10.15**.
- 10.13 Disponer los 5 mL de la muestra preparada en **10.11**, en un vial de 20 mL. Agregar aproximadamente 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y tapar el vial, recubriendo la tapa con papel aluminio. Agitar mínimo a 1000 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 extracto necesita una limpieza exhaustiva, retirar completamente la fase orgánica con ayuda de una pipeta Pasteur y repetir el proceso de limpieza con la fase acuosa. Si se considera que el extracto ha quedado limpio continuar con la sección **10.15**. Si por el contrario, se considera que el extracto aún no está lo suficientemente limpio, realizar una limpieza final con Florisil.

10.14 Para realizar la limpieza con florisil, pesar aproximadamente 0.25 g de Florisil en un vial de vidrio, adicionar 5 mL de la solución preparada en **10.13** y tapar cubriendo con aluminio. Agitar mínimo a 1000 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.

10.15 Tomar una alícuota de la muestra previamente preparada (**10.12**, **10.13** y **10.14** según sea el caso) y llevarla a un vial ámbar de 2mL para cromatografía. Inyectar y analizar las muestras con las mismas condiciones cromatográficas utilizadas para el estándar. Diluciones adicionales pueden ser necesarias para que las muestras entren en el rango lineal del método.

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

**Nota:** Si se presume que la muestra está altamente contaminada con PCB, se recomienda diluir sucesivamente la muestra (1:100) para evitar saturación de la columna o el detector debido a la alta concentración de PCB presentes en la muestra.

Si el extracto contiene partículas suspendidas, se recomienda filtrar a través de acrodiscos de filtros de nylon de 0,45 µm, utilizando jeringas de vidrio.

## 11 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

### 11.1 Condiciones cromatográficas

Cromatografo de gases con detector de captura de electrones

Columna	Parámetro	Especificación
	Gas de arrastre	Helio
	Flujo del gas de arrastre	25 cm/s a 180°C
	Presión del gas de arrastre	9 psi
	Temperatura del inyector	250 °C

Columna capilar de sílica fundida de metil polisiloxano de 30 m * 0.25 mm ó 0.32 mm ID, una película de 1µ espesor	Volumen de inyección	5.0 µL
	Modo de inyección	Split 1:1, Flujo 20 mL/min
	Temperatura del detector	290 °C
	Temperatura del horno	Desde 180 °C a 260 °C a una velocidad de 4°C/min, y mantener a 260 °C

## 11.2 Metodología de Cálculo

### 11.2.1 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.

Cada uno de los Arocloros debe calibrarse previamente, realizando curvas en solvente. Para este efecto, se diluye en solvente cada estándar de cada Aroclor, partiendo de las soluciones descritas en 6.1. Una vez se ha logrado una solución de trabajo confiable, deben realizarse diluciones de la misma, 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 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.

Después de identificar el tipo de Aroclor, este se cuantifica por medio de los picos característicos. 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 mg<sub>Aroclor</sub>/L<sub>solución</sub>).

$A$ : área del pico.

$\alpha$ : pendiente (obtenida de la regresión lineal).

$I$ : intercepto (obtenido de la regresión lineal).

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 con mucho cuidado, 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  $\alpha$  varía. Este método es aplicable a la cuantificación de PCB como Arocloros o como congéneres.

### 11.2.2 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:

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

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  $\text{mg}_{\text{Aroclor}}/\text{L}_{\text{solución}}$ ).

### 11.2.3 PCB como Arocloros

En caso de que la concentración final de PCB en la muestra se reporte como Arocloros en aceite ( $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ), se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$PCB_T = C_{PCB} \times V_S \times 1000$$

Donde:

$PCB_T$ : concentración total de PCB en la superficie ( $\mu\text{g}_{\text{Aroclor}}/100\text{cm}^2$ ).

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

$V_S$ : volumen final de aforo ( $\text{L}_{\text{solvente}}$ ).

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.

### 11.2.4 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:

$$PCB_T = \left( \sum_{i=1}^n C_{PCB_i} \right) \times V_S \times 1000$$

Donde:

$PCB_T$ : concentración total de PCB en el aceite ( $\mu\text{g}_{\text{Aroclor}}/100\text{cm}^2$ ).

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

$n$ : cantidad total de congéneres cuantificados.

$V_S$ : volumen final de aforo ( $\text{L}_{\text{solvente}}$ ).

## 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.

### 12.13 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.

### 12.14 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 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.

#### **12.15 Desempeño del Método.**

El procedimiento descrito en el presente protocolo fue corroborado. Para ello se utilizaron placas de acero inoxidable 10x10 cm, 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.

### 13 PROPUESTA DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO

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

### 14 BIBLIOGRAFÍA

Manual de manejo de PCB para Colombia informe final elaborado por el proyecto CERI-ACDI-Colombia en cooperación con el ministerio del medioambiente, Bogotá, Colombia. Douglas white and Associates. Julio de 1999.

ESTADOS UNIDOS. EPA. 40 CFR Part 761. Polychlorinated Biphenyls (PCB) manufacturing, processing, distribution in commerce, and use prohibitions.

Guía para el Manejo Ambiental de Existencias y Residuos con PCB. Proyecto ONUDI GF/PER/10/001. Organismo de Coordinación del Gobierno: Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA). 01/01/2011

PCB Transformer Decontamination. Standards and Protocols. Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME EPC-HW-105E. APPENDIX B. Recommended Wipe Test Sampling Methology for Transformer Metal Surfaces. December 1995