

Bucaramanga, abril 27 del 2005

Señor

ERNESTO PALMERA RODRIGUEZ
PROVISIONES INDUSTRIALES
PROVINAS – PRODUCTOS QUÍMICOS

Calle 4 No. 13-37

Telefax: 0(X)7 – 671 5599 – 671 1197 – 671 2394

Bucaramanga

Estimado señor Palmera:

Atentamente me permito enviarle el informe con los resultados obtenidos de la determinación de BTEX's (benceno, tolueno, etilbenceno, y los isómeros del xileno [α , m y p]) en dos muestras de desengrasante hidrosoluble biodegradable identificadas como "Provigreen" y "Pi15", empleando la técnica de *headspace* estático (S-HS) y análisis por cromatografía de gases de alta resolución con detector de ionización en llama (HRGC/FID).

Adicionalmente, se anexan a este informe los siguientes documentos:

- 1). Condiciones experimentales para preparación de muestras y el análisis instrumental. Resultados obtenidos;
- 2). Cromatogramas de las muestras analizadas.

Cordialmente,



Elena E. Stashenko, Química Ph.D.
Directora Laboratorio de Cromatografía
Universidad Industrial de Santander

RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE BTEX´S EN DOS MUESTRAS DE DESENGRASANTE HIDROSOLUBLE BIODEGRADABLE, ENVIADAS POR PROVINAS

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: Provisiones Industriales - PROVINAS

NOMBRE DE LA(S) MUESTRA(S): "Provigreen" y "PI15"

ANÁLISIS SOLICITADO(S): Determinación de BTEX´S: Benceno, tolueno, etilbenceno, y los tres isómeros del xileno (α , m y p)

FECHA: Abril 27 del 2005

No DE SERVICIO(S): 981368

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

El análisis de las muestras se desarrolló con base en el Método EPA 5021a para la determinación de BTEX´S (benceno, tolueno, etilbenceno, y los tres isómeros del xileno) en muestras líquidas miscibles en agua, empleando *headspace* estático acoplado a cromatografía de gases de alta resolución con detección de ionización en llama (S-HS/HRGC/FID). Se utilizaron como patrones de referencia una mezcla preparada con benceno, tolueno, etilbenceno, α -xileno, m -xileno y p -xileno grado analítico [99.5%; E. Merck, D-6100 Darmstadt].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y MATERIALES

- ⊕ Agua grado HPLC (*J.T. Baker*);
- ⊕ Benceno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ Tolueno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ Etilbenceno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ *o*-Xileno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ *m*-Xileno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ *p*-Xileno (99.5%, *Merck*);
- ⊕ *Septum headspace* – PTFE/Butilo (*Agilent Technol.*, Part N° 9301-0976);
- ⊕ Viales estándar para *headspace* de 20 mL (*Agilent Technol.*, Part N° 5182-0837);
- ⊕ Balón aforado de 10 ± 0.02 mL (*KIMAX*);
- ⊕ Pipeta volumétrica de 10 ± 0.02 mL (*Biau Brand*);
- ⊕ Microjeringas calibradas de 0.5 μ L (*Hamilton*) y 10 μ L (*SGE*);
- ⊕ Balanza de precisión (*Sartorius Basic*, 300 ± 0.0001 g).

3.2 EXTRACCIÓN S-HS

La muestra de desengrasante hidrosoluble biodegradable (2 g) se transfirió a un vial estándar para *headspace* de 20 mL, y se le adicionó un modificador de matriz [NaCl (3 g) y agua grado HPLC (8 mL)]. El vial se selló herméticamente con el *septum* de butilo recubierto con Teflón y agrafe metálico. Posteriormente, se realizó el análisis por S-HS/HRGC/FID. La muestra se analizó por duplicado.

3.3 PARÁMETROS ANALÍTICOS

3.3.1 Equipo cromatográfico

HRGC Modelo: HP 5890A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, California)
Detector: FID Temperatura: 280 °C

Horno Temperatura: 35 °C tiempo : 5min
a 4 °C/min hasta 80 °C durante 2 min
a 10 °C/min hasta 200 °C durante 4.75 min
a 10 °C/min hasta 240 °C durante 1 min

Columna HP-FFAP: Poli(etilenglicol) ligado y entrecruzado modificado
Longitud (m): 50 d.l (mm): 0.32
Espesor (μm): 0.52
Velocidad del gas de arrastre: 1 mL/min (110°C)
Presión de entrada de columna: 30 psi

Inyector Manual: ---- Automático: HS autosampler
Split: 20 mL/min *Splitless*: ---- Relación *split*: 21:1
Temperatura (°C): 250
Volumen de inyección (μL): ---

Gases Carrier: Helio (99.995%) Nitrógeno (mL/min): 30
Aire (mL/min): 300 Mezcla Ar/CH₄ (mL/min): ----
Hidrógeno (mL/min): 30

3.3.2 *Headspace* esttico

S-HS Modelo: HP 7694E (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA)

Zonas de temperatura

Temperatura del vial: 85°C Temperatura del *loop*: 110°C

Temperatura de lnea de transferencia: 180 °C Volumen del *loop*: 1 mL

Presin del vial: 18.5 psi

Tiempos de Eventos

Tiempo del ciclo del GC: 52 min Tiempo de equilibrio del vial: 50 min

Tiempo de presurizacin: 0.03 min Tiempo de llenado del *loop*: 0.1 min

Tiempo de inyeccin: 0.5 min Tiempo de equilibrio del *loop*: 0.1 min

Agitacin del vial: baja Tiempo de agitacin: 10 min

4. RESULTADOS

En la **Tabla 1** se registran los niveles mínimos de detecci3n y cuantificaci3n (S/N=3) para cada uno de los BTEX 's extraídos y analizados por S-HS/HRGC/FID.

Tabla 1. Niveles mínimos de detecci3n y cuantificaci3n (S/N = 3) para cada uno de los BTEX 's extraídos y analizados por S-HS/HRGC/FID.

Compuesto	NMD*, mg/kg	NMC**, mg/kg
Benceno	0.004	0.009
Tolueno	0.004	0.009
Etilbenceno	0.004	0.009
<i>o</i> -Xileno	0.004	0.009
<i>m</i> -Xileno	0.004	0.009
<i>p</i> -Xileno	0.004	0.009

* Nivel mínimo de detecci3n (S/N=3) ** Nivel mínimo de cuantificaci3n (NMC=2NMD)

Para la cuantificaci3n de cada uno de los analitos de interés, se emple3 la técnica de estandarizaci3n externa. Para ello, se utiliz3 el valor del factor de respuesta establecido del análisis de las soluciones de calibraci3n de diferentes concentraciones y calculado según la **Ecuaci3n 1**:

$$R_f = \frac{A_i}{C_i} \quad (1)$$

Donde:

- R_f: Factor de respuesta del analito de interés de la calibraci3n inicial;
- A_i:  rea cromatográfica (cuentas) del analito de interés en la soluci3n patr3n;
- C_i: Concentraci3n (mg/kg) del analito de interés en la soluci3n patr3n.

La concentración calculada para cada uno de los BTEX's en las dos muestras de desengrasantes hidrosolubles biodegradables se determinó según la **Ecuación 2**:

$$C_x = \frac{A_x}{R_f} \times \frac{100}{\%Rec} \quad (2)$$

Donde:

A_x : Área cromatográfica (cuentas) del analito de interés en la muestra problema;
 C_x : Concentración (mg/kg) del analito de interés en la muestra problema;
%Rec: Porcentaje de recuperación determinado para los BTEX's en las dos matrices bajo estudio ("Provigreen" – 76, 51, 30, 30, 26 y 27% para benceno, tolueno, etilbenceno, *p*-xileno, *m*-xileno y *o*-xileno, respectivamente. "Pi15" – 85, 66, 46, 45, 40 y 40% para los mismos analitos de interés.

En la **Tabla 2**, se reportan las cantidades encontradas de BTEX's, en las dos muestras de desengrasante hidrosoluble biodegradable bajo estudio, teniendo en cuenta el peso de muestra tomado (~ 2 g).

Como se puede observar, en los cromatogramas obtenidos de las fases vapor de las dos muestras de desengrasante hidrosoluble biodegradable "Provigreen" y "Pi15", analizado por S-HS/HRGC/FID, no se detectó la presencia de ninguno de los BTEX's por encima de sus niveles mínimos de detección.

LABORATORIO DE CROMATOGRAFÍA- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

La identificación y la cuantificación de los residuos de BTEX's se realizaron con base en los tiempos de retención de sustancias patrón, usando curvas de calibración obtenidas.