

UCH-F.C
Q. Ambiental
2841
C. 1



**DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA ANALITICA RAPIDA PARA
LA DETERMINACION DE PERCLOROETILENO POR
ESPECTROMETRIA DE MASAS Y SU POSTERIOR APLICACION EN
MUESTRAS REALES DE AMBIENTES LABORALES Y EXTERIORES**

Seminario de Título entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL

CAROLINA MARIA ZUÑIGA BRAVO

Director y Patrocinante de Seminario de Título: Dr. Pablo Richter Duk.

Septiembre, 2004

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

INFORME DE APROBACION

SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna

CAROLINA MARIA ZUÑIGA BRAVO

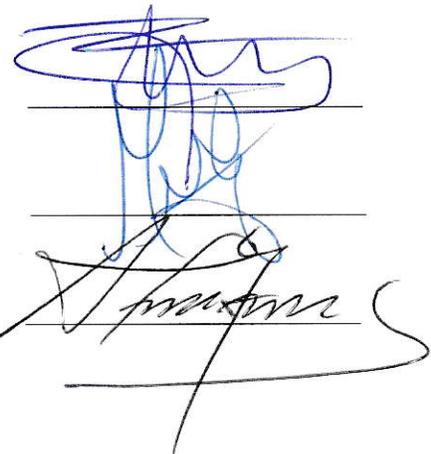
ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

COMISION

Director de Seminario de
Título y Prof. Patrocinante Dr. Pablo Richter D.

Sra. María Rosa González.

Dr. Patricio Rivera.

The image shows two handwritten signatures. The top signature is in blue ink and is written over a horizontal line. The bottom signature is in black ink and is written over two horizontal lines. The signatures are stylized and cursive.

Este trabajo está dedicado a mis padres Carmen y José

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Profesor Dr. Pablo Richter D, por brindarme la posibilidad y oportunidad de desarrollar mi Seminario de Título bajo su tutela, por creer y confiar en mi y por otorgarme todo su apoyo y colaboración.

Agradezco a todas las personas del CENMA que colaboraron en este trabajo, en especial a Rodrigo C., Verónica M. y Katia C.

Asimismo agradezco a los profesionales del SESMA por la excelente disposición y voluntad demostrada en el transcurso de ésta investigación.

Agradezco a la Profesora Silvia Copaja por su abnegada y reconocida labor como educadora y Jefe de la Carrera de Química Ambiental.

Quiero agradecer de forma muy especial a la profesora María Inés Toral, por el apoyo, cariño y profesionalismo brindado en mis años de estudiante de esta Universidad, así mismo a todos mis compañeros y amigos que trabajan con ella en el laboratorio de Química Analítica.

Quiero agradecer a mi hermosa familia; a mis padres por todo su esfuerzo y amor incondicional, por enseñarme que la mejor herramienta que se les puede dejar a los hijos es la educación, por inculcarme y traspasarme la fuerza interior que ambos llevan dentro, porque éste logro se los debo a ellos. A mi hermana mayor, Evelyn, por su ejemplo, su constante preocupación y amor desde siempre, a Isabel, mi hermana menor, por el ejemplo que pretendo ser para ella, y a mi abuelito por su dulce cariño.

Quiero agradecer a mis amigos y compañeros de carrera; Alfredo y Ale por su cariño incondicional en todo momento, a Ely y Rodrigo por sus certeros consejos, a Carmen por su franqueza y apoyo, a Roxana por su confianza y palabras sinceras, a Fabián por

su cariño y compañerismo, a Vivianne por su cálido apoyo, y a Katty mi amiga incondicional, idealista y soñadora, gracias por la sinceridad y el cariño entregado por ti y tu acogedora familia en todo momento, a todos Uds. gracias amigos por todo lo que vivimos y pasamos juntos en esta Universidad.

Agradezco a mis amigas de colegio por todo su cariño y comprensión en mi etapa de universidad, en especial a Paulina Roa, gracias amiga por que sé que vas a mi lado....

Se Agradece el Financiamiento de esta Tesis al Proyecto FONDECYT N° 1030005.

INDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	1
2. MARCO TEORICO	6
2.1 Antecedentes Generales	6
2.1.1 Cromatografía Gaseosa Acoplada a un Espectrómetro de Masas.....	6
2.1.2 Propiedades Físicas y Químicas del PERC.....	10
2.2 Funcionamiento de la Limpieza en Seco	11
2.3 Consecuencias sobre la Salud Humana.....	13
2.4 Concentración Ambiental Máxima Permisible en Ambientes Laborales (CAMP).....	14
2.5 Forma en que Contamina el PERC en el Ambiente.....	16
2.6 Química de los COVs en la Producción de Ozono	18
3. OBJETIVOS.....	21
3.1 Objetivo General	21
3.2 Objetivos Específicos.....	21
4. HIPOTESIS	22
5. MATERIALES Y METODO.....	23
5.1 Aspectos Generales	23
5.2 Materiales.....	23
5.2.1 Reactivos.....	24
5.2.2 Equipos.....	25
5.3 Metodología	28
5.3.1 Muestreo.....	28
5.3.1.1 Ambiente Laboral.....	30
5.3.1.2 Ambiente Exterior.....	31
5.3.2 Determinación Directa de PERC en Ambiente Laboral	31
5.3.2.1 Optimización de las Variables	32
5.3.2.2 Calibración	33
5.3.2.3 Validación del Método.....	33
5.3.3 Determinación Directa de PERC en Ambiente Exterior.....	34
5.3.3.1 Optimización de la Temperatura de Preconcentración	34
5.3.3.2 Calibración	35
5.3.3.3 Validación del Método.....	35
5.3.4 Determinación Cromatográfica de PERC y otros COVs en Ambiente Exterior.....	36
5.3.4.1 Calibración	36
6. RESULTADOS Y DISCUSION.....	38
6.1 Determinación Directa de PERC en Ambiente Laboral.....	38
6.1.1 Ensayos Preliminares.....	38

6.1.2 Optimización de las Variables de Determinación Directa de PERC en Ambiente Laboral.....	39
6.1.2.1 Volumen de Inyección	39
6.1.2.2 Temperatura de Horno	40
6.1.2.3 Flujo de Purga	41
6.1.3 Calibración y Validación.....	44
6.1.4 Monitoreo de PERC en Ambiente Laboral	46
6.2 Determinación Directa de PERC en Ambiente Exterior.....	51
6.2.1 Optimización de la Variable Temperatura	51
6.2.2 Calibración y Validación.....	53
6.2.3 Monitoreo de PERC en Ambiente Exterior	56
6.3 Determinación Cromatográfica de PERC y otros COVs en Ambiente Exterior	58
6.3.1 Calibración	59
7. CONCLUSIONES	66
8. BIBLIOGRAFIA.....	69

INDICE DE TABLAS

1. Condiciones de Trabajo GC HP 6890 Método sin Columna	32
2. Condiciones de Trabajo MS HP-5973	32
3. Condiciones de Trabajo Método con Columna.....	36
4. Optimización de las Variables.	41
5. Parámetros Analíticos obtenidos de PERC	44
6. Monitoreo de 8 horas Continuas de PERC en Ambiente Laboral	47
7. Monitoreo de 15 minutos de PERC en Ambiente Laboral	49
8. Monitoreo de PERC en Ambiente Exterior	56
9. Monitoreo de otros COVs en Ambiente Exterior	56
10. Tiempo de Retención de los Componentes del Estándar TO-14	58
11. Ecuación de la Recta de los Componentes del Estándar TO-14	61
12. Monitoreo de otros COVs en Ambiente Exterior, Método con Columna.....	62
13. Monitoreo de otros COVs en Ambiente Exterior, Método sin Columna.....	62

INDICE DE FIGURAS

1. Estructura Química del Percloroetileno.....	10
2. Sistema de Limpieza Entech 3000	25
3. Autosampler Entech 7016.....	25
4. Sistema de Funcionamiento de Válvula Selectora.....	26
5. Mapa de Comunas Monitoreadas del Sector Oriente de la RM.....	28
6. Canister con Manovacuómetro.	30
7. Espectro de Masas de PERC	38
8. Señal de PERC en las Condiciones Seleccionadas.	42
9. Señal en Modo SIM para PERC para el Ion de Cuantificación (166) y el Ion de Identificación (164).....	42
10. Curva de Calibración de PERC, Método sin Columna.....	44
11. Efecto de la Temperatura sobre la Sensibilidad del Método.....	51
12. Curva de Calibración de PERC, rango 0,1 ppb _v -10 ppb _v	53
13. Curva de Calibración de PERC, rango 10 ppb _v -80 ppb _v	53
14. Curva de Calibración de PERC, rango 40 ppb _v -320 ppb _v	53
15. Curva de Calibración de Benceno, rango 0,1ppb _v -10 ppb _v	54
16. Curva de Calibración de Diclorometano, rango 0,1ppb _v -10 ppb _v	54
17. Curva de Calibración Tolueno y Etilbenceno, rango 0,1ppb _v -10 ppb _v	54
18. Curva de Calibración de Freón 113 y Freón 11 rango 0,1ppb _v -10 ppb _v	55
19. Curva de Calibración de 1,2,4 y 1,3,5- trimetilbenceno, rango 0,1ppb _v -10 ppb _v ...	55
20. Curva de Calibración de PERC, Método con Columna.....	59
21. Cromatograma TO-14, Método con Columna.	60
22. Gráfica PERC.....	63
23. Gráfica Benceno.....	63
24. Gráfica Tolueno y Etilbenceno.	63
25. Gráfica DCM.....	63
26. Gráfica Trimetilbencenos.....	64
27. Gráfica Freón 11 y Freón 113	64

LISTA DE ABREVIATURAS

CAMP	Concentración Ambiental Máxima Permitida
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
DCM	Diclorometano
DE	Desviación estándar
DS	Decreto Supremo
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente
GC	Cromatografía Gaseosa
INN	Instituto Nacional de Normalización
LC	Límite de Cuantificación
LD	Límite de Detección
LPP	Límite Permisible Ponderado
LPT	Límite Permisible Temporal
MS	Espectrómetro de Masas
PERC	Percloroetileno
R	Coefficiente de Correlación
SESMA	Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente
SIM	Monitoreo Selectivo de Iones

RESUMEN

El presente trabajo pretende el desarrollo y validación de un método rápido por espectrometría de masas en modalidad SIM para la determinación de percloroetileno en ambiente laboral y exteriores. El método desarrollado se compara favorablemente con el homólogo EPA TO-14, basado en el uso de GC-MS. El método fue aplicado en la determinación de percloroetileno en muestras reales de ambiente laboral y exterior de diferentes lavasecos de las comunas del sector oriente de la Región Metropolitana. Por otra parte, en este trabajo se evaluó el cumplimiento de la concentración ambiental máxima permisible en ambientes laborales según el Decreto Supremo 594, con el fin de determinar el riesgo ocupacional al que podrían estar expuestos los trabajadores de los lavasecos en nuestro país, debido a las emanaciones de este disolvente.

La precisión del método desarrollado expresada como DER fue de 3,5 % para el nivel de 1 ppm_v y 2,7 % para 100 ppm_v. Los límites de detección y de cuantificación fueron de 0,11 y 0,37 ppm_v, respectivamente. La exactitud fue evaluada con un estándar TO-14 (Supelco), que contiene 39 COVs al nivel de 1 ppm_v. El error absoluto fue de 2,0 % y se pudo observar que ninguno de los componentes del estándar interfiere en la determinación directa del PERC.

De acuerdo a los valores determinados se establece que todos los lavasecos monitoreados cumplen con la normativa ambiental vigente según D.S. 594 que establece como valores límites 40 ppm_v para un estudio de 8 horas de monitoreo continuo y como valores límite 200 ppm_v para un estudio de 15 minutos de monitoreo continuo.

La metodología desarrollada, además de entregar una excelente determinación para PERC en ambiente laboral, también permite establecer su concentración a niveles muchísimo más bajo como los encontrados en aire en ambiente exterior de los lavasecos. Para este propósito se optimizó un proceso de preconcentración criogénica del analito. Además de llevarse a cabo la determinación de PERC en ambiente exterior, también es factible la determinación rápida por espectrometría de masas de los analitos benceno, tolueno más etilbenceno, diclorometano, freones 11 más 113 y 1,2,4-trimetilbenceno más 1,3,5-trimetilbenceno. En este caso, la precisión para PERC expresada como DER fue de 3,8 % para el nivel de 0,01 ppb_v y 2,9 % para 10 ppb_v. Los límites de detección y de cuantificación fueron de 0,011 y 0,038 ppm_v, respectivamente. Además, el sistema analítico utilizado en este estudio permite su modificación automática para que alternativamente se pueda realizar la especiación de COVs por GC-MS en aquellas muestras en las que se requiera.

Al comparar la metodología rápida desarrollada en este trabajo con el método convencional EPA (TO-14) por GC-MS, se puede establecer que para el caso del percloroetileno los resultados obtenidos por ambos métodos son equivalentes. Las concentraciones de los compuestos DCM y trimetilbencenos aun cuando son subestimadas por la metodología propuesta, los valores determinados correlacionan de buena forma en ambos métodos. En el caso de los freones y del tolueno más etilbenceno, los resultados entregados por ambas metodologías difieren sustancialmente lo que implicaría que existen iones de otros compuestos que interfieren en la determinación rápida de estos compuestos por espectrometría de masas.

ABSTRACT

A rapid method for the determination of perchloroethylene (PERC) in ambient and workplace air by mass spectrometry in single ion monitoring (SIM) mode was developed and validated. The developed method is compared favorably with the EPA TO-14 counterpart, which is based on the use of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method was applied to the determination of perchloroethylene in real samples of workplace air and ambient air of different dry cleaning shops located on the east of Santiago. On the other hand, the fulfillment of the maximum concentration permissible in workplace air according to the Supreme Decree (S.D.) 594 was evaluated in this work, in order to determine the occupational risk to which the dry cleaning shop workers might be exposed in our country, due to the emission of this solvent.

The precision of the developed method, expressed as RSD, was 3,5 % for the level of 1 ppm_v and 2,7 % for 100 ppm_v. The detection and quantification limits were 0,11 and 0,37 ppm_v, respectively. The accuracy was evaluated in compliance with the standard TO-14 (Supelco), which contains 39 VOCs at the level of 1 ppm_v. The absolute error was 2,0 % and it was possible to establish that the components of the standard do not interfere in the direct determination of PERC.

It was found that all the dry cleaning shops monitored agreed with the environmental regulation according to S.D. 594, which establish values of 40 ppm_v and 200 ppm_v as full period single sample measurement one 8-hour sample and 15-min sampling period, respectively.

The method not only allowed the determination of PERC in workplace air, but also the determination of PERC in ambient air. With this objective, the sample was subjected to a cryogenic pre-concentration process previously to the mass spectrometric determination. Additionally to the PERC determination in exterior environment, it was feasible the rapid determination by mass spectrometry of the following analytes: benzene, toluene plus ethylbenzene, dichloromethane, freon 11 plus freon 113 and 1,2,4-trimethylbenzene plus 1,3,5-trimethylbenzene. In this case, the precision for PERC expressed as RSD was, 3,8 % for the level of 0,01 ppb_v and 2,9 % for 10 ppb_v. The detection and quantification limits were 0,011 and 0,038 ppm_v, respectively.

The analytical system used in this study allowed the automatic modification, through a selecting valve, in order to have the alternative to use the system as a mass spectrometer or as a GC-MS.

Comparing the rapid methodology developed in this work with the conventional method EPA (TO-14) for GC-MS, it is possible to conclude that for the case of the PERC the results obtained are equivalent. The concentrations of the compounds dichloromethane and trimethylbenzens, even if they are underestimated by the proposed methodology, the values correlate in both methods. In case of the freons and toluene plus ethylbenzene, the results delivered by both methodologies differ substantially what would imply, there exist ions of other compounds that interfere in the rapid determination of these compounds by mass spectrometry.

INTRODUCCION

Santiago es una ciudad declarada zona saturada por ozono, material particulado respirable, partículas en suspensión y monóxido de carbono según el Decreto Supremo 131 del año 1996 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, basándose en la legislación que establece los niveles de daño que un contaminante genera en la salud de las personas ⁽¹⁾. Sin embargo existen otras sustancias que carecen de normativa, pero no por ello, representan un menor riesgo para la vida de los seres humanos y seres vivos en general. Entre estos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs) ⁽²⁾. Esta clase de compuestos presenta un punto de ebullición en el rango 50-260 °C y una presión de vapor por encima de 0,1 torr ⁽³⁾.

Las emisiones gaseosas de COVs se originan desde variadas fuentes biogénicas y antropogénicas, dentro de las cuales forman la mayor parte de las emisiones los procesos industriales. Los COVs son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad y a los malos olores que producen. Además juegan un rol determinante en la formación fotoquímica de ozono en la tropósfera y actúan como precursores del material particulado fino. De esta forma, resulta importante señalar que a pesar de que no existe normativa para los compuestos orgánicos volátiles, éstos son incluidos en el inventario de emisiones debido a su participación en la formación de ozono fotoquímico. Por ello, sí bien no existen medidas establecidas para disminuir las emisiones de estas sustancias, los COVs son los únicos contaminantes para los cuales no se ha logrado revertir la tendencia de crecimiento de sus emisiones ⁽⁴⁾.

La razón principal radica en que hoy en día, las responsabilidades están repartidas en un conjunto importante de fuentes antropogénicas de mediano y pequeño tamaño, por lo que su control es comparativamente más complejo que para otros contaminantes.

Dentro del conjunto de fuentes fijas de emisiones de COVs de categoría comercial, se encuentran los talleres de pintado de automóviles, uso de pinturas en general, distribución de combustible, y sobre todo los lavasecos⁽⁵⁾. Estos últimos comenzaron en un principio como empresas domésticas y hoy en día se han convertido en negocios con ciertos riesgos únicos.

Antiguamente los disolventes hidrocarburos utilizados en los lavasecos como la trementina, el queroseno, el benceno, y la gasolina presentaban numerosos inconvenientes: eran inflamables y originaban con frecuencias incendios y explosiones. A principios de este siglo, los avances en la síntesis de hidrocarburos clorados permitieron elaborar disolventes no inflamables para la limpieza en seco. En un principio se utilizó el tetracloruro de carbono, pero debido a su toxicidad y agresividad con los metales, textiles y colorantes, se reemplazó gradualmente por el tricloroetileno y percloroetileno (PERC), también llamado tetracloroetileno⁽⁶⁾. Este último disolvente es un líquido incoloro, transparente, de olor etéreo, no inflamable e insoluble en agua.

Sobre la base de estudios ocupacionales, existe cierta preocupación por las personas que trabajan en lavasecos, ya que los empleados de lavasecos tradicionales se enfrentan a diario a niveles de exposición más altos de PERC que el resto de la población, esto se debe a que pasan mucho tiempo en espacios donde el nivel de este disolvente en el aire es por lo general más alto que los niveles en el exterior⁽⁷⁾.

El PERC se evapora rápidamente y contamina el ambiente laboral perjudicando en forma directa la salud de los trabajadores, ya que éste puede entrar al organismo a través de la exposición respiratoria y dérmica. Además, las evaporaciones de PERC, desde una fuente puntual, también pueden contaminar el aire de departamentos, oficinas y negocios cercanos.

La Norma Chilena 382 del Instituto Nacional de Normalización, INN, clasifica al PERC como clase 6 perteneciente a la división 6.1 de Sustancias Venenosas (tóxicas), ya que puede causar la muerte, lesiones graves o puede ser nocivo para la salud humana y/o animal si se ingiere, inhala o si entra en contacto con la piel ⁽⁸⁾.

La agencia internacional para la investigación sobre el cáncer, IARC, clasifica al PERC como agente probablemente cancerígeno para el hombre, debido principalmente a productos de descomposición desprendidos con el calor como fosgeno, cloro y ácido clorhídrico, los cuales implican un alto riesgo para la salud en altas concentraciones y exposiciones prolongadas.

Por otra parte, la EPA clasificó al PERC como un contaminante atmosférico peligroso debido a que, en conjunto con el resto de los COVs, actúa como precursor del ozono troposférico; sin embargo dado su limitado potencial de generación de ozono, recientemente ha sido desclasificado de la lista de los COVs ⁽⁹⁾.

La determinación de compuestos orgánicos volátiles en el aire se realiza a través del método EPA TO-14 el cual describe el análisis de 39 COVs, entre los puntos de ebullición desde -29 a 215 °C ⁽¹⁰⁾, este grupo representa todas las clases de COVs: freones, trihalometanos, compuestos halogenados, aromáticos y haloaromáticos. La técnica usada es cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas (GC-

MS). El análisis de los COVs se lleva a cabo usando una columna capilar previa recolección de las muestras ambientales en bolsas Tedlar para ser analizadas en un plazo de no más de 8 horas ⁽¹¹⁾ o en canister, permitiendo a través de éste último dejar las muestras en su interior por más de 1 año sin que éstas presenten algún cambio cuantitativo o cualitativo en el interior de los canister ⁽¹²⁾.

En el presente trabajo, se desarrolló y validó un método rápido por espectrometría de masas (MS) utilizando la modalidad de monitoreo selectivo de iones (SIM) para la determinación de percloroetileno y, su posterior aplicación en la determinación de este compuesto en muestras reales de ambiente laboral de diferentes lavasecos del sector oriente de la Región Metropolitana.

Por otra parte, el presente seminario de título busca estimar el cumplimiento de las CAMP (Concentración Ambiental Máxima Permisible en ambientes laborales) en algunos de los lavasecos del sector oriente de la capital, establecido en el Decreto Supremo 594 ⁽¹³⁾. Con el fin de determinar el riesgo ocupacional al que podrían estar expuestos sus trabajadores, debido a las emanaciones de este disolvente y, por lo tanto, su impacto en el medio ambiente.

La importancia de desarrollar un método de determinación rápida radica en la posibilidad de cuantificar PERC en menor tiempo y en presencia de otros COVs, sin que éstos interfieran en la determinación. Para ello, en el presente trabajo, se desarrolló un método analítico rápido que permite la determinación de PERC en ambiente laboral por MS-SIM, y la especiación de hidrocarburos en ambiente exteriores por GC-MS-SIM.

La muestra se hace llegar, a través del inyector de un cromatógrafo gaseoso, o a través del preconcentrador, directamente a un espectrómetro de masas a través de una línea de transferencia. El uso del preconcentrador como es sabido, dependerá de las muestras a analizar, en caso de no ser necesaria la etapa de preconcentración, la muestra seguirá por la línea de transferencia sin interactuar con el preconcentrador, directo al espectrómetro de masas.

En otras palabras, utilizando un sistema apropiado de válvulas selectoras se impide el paso de la muestra por la columna cromatográfica, evitando el proceso de separación y el tiempo que demora dicho proceso, favoreciendo el paso de ésta por la línea de transferencia. Al utilizar la modalidad de monitoreo selectivo de iones (SIM) en espectrometría de masas, el sistema solo detecta las masa del ion molecular y los iones fragmentados escogidos para el PERC. De esta forma es posible determinar rápidamente PERC en presencia de otros COVs y, posteriormente, sólo si es necesario, realizar una separación cromatográfica que permita la posterior determinación de cada COVs por GC-MS, según los tiempos de retención de los analitos que se desea determinar.

2. MARCO TEORICO

2.1 ANTECEDENTES GENERALES

2.1.1 Cromatografía Gaseosa Acoplada a un Espectrómetro de Masas.

La cromatografía gas-líquido es la técnica mas utilizada para realizar separaciones analíticas de una mezcla compleja. Su fundamento se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida que se encuentra inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte dentro de una columna. A través de ésta se hace pasar la fase móvil por medio de un gas de transporte, estableciéndose el equilibrio líquido-gas. Aquellos componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, y aquellos que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez ⁽¹⁴⁾.

Como resultado de esto, los componentes de la muestra se separan en bandas discriminadas que pueden analizarse cualitativamente y/o cuantitativamente a partir de un cromatograma. Este representa el área obtenida en función del tiempo de retención, el que es propio para cada uno de los analitos a determinar.

A la salida de la columna del cromatógrafo gaseoso se acopla como detector, un dispositivo espectral que permite comprobar la aparición de los picos al final de la columna y proporcionar información acerca de su identidad. El espectrómetro de masas, es uno de los medios analíticos de aplicación mas generalizada, aporta información cualitativa y evaluación cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de

compuestos orgánicos e inorgánicos, éste produce partículas cargadas eléctricamente, constituidas por iones complejos e iones fragmentarios procedentes de una molécula original, capaz de separarlos de acuerdo con su relación masa/carga, obteniéndose un espectro de masas el cual es un registro de los números relativos de los diferentes tipos de iones que resulta ser característicos para cada tipo de compuestos, incluyendo sus isómeros. La excelente especificidad y sensibilidad de la técnica se debe a los patrones de fragmentación característicos, los cuales aportan información acerca del peso y de la estructura molecular.

Por lo tanto, funcionalmente, un espectrómetro de masas realiza tres funciones básicas:

1. Producir iones gaseosos a partir de una muestra.
2. Separar esos iones de acuerdo con su razón masa/carga.
3. Determinar la abundancia relativa de cada ion o fragmento.

Existen dos tipos de espectrómetros de masas para el trabajo de GC-MS: espectrómetros de sector magnético y filtros de masa de cuadrupolos. Los analizadores máscicos cuadrupolares sirven para registrar iones negativos, ya que el analizador no discrimina los iones por su polaridad. Pueden alcanzar una velocidad máxima de barrido de alrededor de 780 unidades de masa por segundo, a su vez se puede lograr velocidades de barrido mayores aumentando la energía de ionización simultáneamente con la rampa de barrido de masas con el fin de mantener una velocidad de iones más constantes y reducir el tiempo de tránsito de los iones más pesados. En el trabajo con GC-MS sólo es necesario medir las masas nominales. Por lo tanto, en general, es suficiente con un espectrómetro de masas de cuadrupolos de baja resolución. El pico molecular y los picos

de los fragmentos forman un patrón que puede interpretarse o compararse con espectros de referencia. Si se requieren las masas muy precisas, se necesita un espectrómetro de masa de alta resolución.

Los espectrómetros de masas pueden usarse como detectores para cromatografía de gases en tiempo real. La corriente total de iones se registra y se mide como una función del tiempo, siendo una medida del número total de iones formados del material en el eluyente. En el caso de la detección con iones selectivos (SIM), durante el ciclo de elución, se registran las intensidades de iones preseleccionados, característicos de un compuesto en particular o de una clase de compuestos. Esta técnica es favorable para los análisis que requieren de la máxima sensibilidad, particularmente en el trabajo ambiental o biológico.

Con la detección múltiple de iones (modalidad SCAN) las intensidades de un intervalo de iones preseleccionados se registran como una función del tiempo. El analizador del espectrómetro de masas cicla por el grupo de iones que se registran, conmutando cada uno al detector en turno. La intensidad de cada uno de los iones se registra varias veces por segundo.

La detección múltiple de iones es útil para descubrir picos sobrepuestos y cuando se ensaya con un isótopo estable incorporado a las moléculas de la muestra. La técnica puede también aplicarse a estudios cuantitativos en los que se usan isótopos estables como estándares internos.

Las ventajas principales de un espectrómetro de masa, como detector para cromatografía de gases, son su mayor sensibilidad y especificidad en la identificación de compuestos

desconocidos o en la confirmación de la presencia de compuestos. De esta forma el aumento en la sensibilidad es principalmente el resultado de la acción del analizador como un filtro de masas para reducir la interferencia de fondo y de los multiplicadores de electrones sensibles que se usan para la detección. La excelente especificidad es el resultado de los patrones de fragmentación característicos que proporcionan información acerca del peso y la estructura molecular.

2.1.2 Propiedades Físicas y Químicas del PERC

El PERC (C_2Cl_4) es un compuesto no inflamable, estable hasta los 500 °C en ausencia de catalizadores, humedad y oxígeno, pero se descompone lentamente en contacto con humedad dando ácido tricloroacético y ácido clorhídrico, además puede reaccionar violentamente con los metales alcalinos y con productos fuertemente alcalinos como la soda y la potasa.

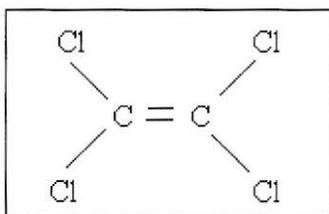


Figura 1: Estructura química del Percloroetileno

El percloroetileno es conocido también como: tetracloruro de etileno, tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetileno.

Presenta un estado físico líquido, es incoloro, de olor etéreo, masa molecular relativa de 165,82. Su Pto. de fusión es de 22 °C, Pto. ebullición 121 °C, presenta una solubilidad en agua de 150 mg/litro a 20 °C y un coeficiente de partición en n-octanol – agua de 2,86. La densidad es de 1,62 g/mL a 20 °C y la densidad de vapor relativa es de 5,8 su presión de vapor es de 1,9 kPa (14 mm Hg) a 20 °C ⁽¹⁵⁾. El percloroetileno no es un producto que se encuentre en forma natural.

2.2 FUNCIONAMIENTO DE LA LIMPIEZA EN SECO

Desde 1992, la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y su Programa de Limpieza de Tejidos y Prendas de Vestir ha trabajado en colaboración con la industria de limpieza en seco para reducir la exposición al percloroetileno o PERC, el disolvente químico que la mayoría de las tintorerías y lavasecos usan para limpiar tejidos y prendas de vestir. Pese a su nombre, la limpieza en seco no es totalmente seca. Ella conlleva el uso de sustancias químicas líquidas llamadas disolventes para eliminar la mayoría de las manchas de diversas telas, puesto que las prendas se limpian en una solución líquida, compuesta en su mayor parte por PERC o algún otro disolvente con muy poca o nada de agua, se usa el término limpieza en seco para describir el proceso. Existen diferencias entre la forma en que los lavasecos limpian la ropa, pero en línea general el proceso es el siguiente:

- Por lo general los lavasecos y lavanderías quitan las manchas a mano antes de colocar las prendas en grandes máquinas, hoy en día la mayoría de ellas son llamadas ecológicas porque destilan el percloroetileno para reutilizarlo.
- En la máquina se coloca el disolvente líquido, percloroetileno. Luego la máquina agita la ropa por aproximadamente 15 min. para quitar las manchas, grasas y suciedad.
- Una vez limpia, la ropa se seca en la misma máquina, proceso que dura aproximadamente 30 - 45 min. o se traslada a mano a un secador. Luego se plancha y se le da forma.

- El disolvente usado se destila para purificarlo. La destilación separa el disolvente de los residuos que pueda contener ya sea detergente, tintura, polvo o grasa, de modo que el disolvente se pueda volver a usar. Además de la destilación la mayoría de las máquinas contiene filtros para limpiar el disolvente usado.
- Una vez terminado el proceso de purificación, los filtros que contienen los residuos de PERC, deben ser tratados como residuos peligrosos. Los lavasecos pueden enviarlos a instalaciones especiales para que sean reciclados o incinerados.

2.3 CONSECUENCIAS SOBRE LA SALUD HUMANA

Los disolventes orgánicos en general son muy lipofílicos. Se absorben por vía pulmonar, alcanzando elevadas concentraciones plasmáticas y se distribuyen rápidamente en el cerebro y otros tejidos grasos. Algunos hidrocarburos alifáticos se eliminan por vía respiratoria, como es el caso del percloroetileno en donde en un volumen de distribución aproximado de 81 Kg presenta una vida media de eliminación de 33-72 hrs con un 90 % eliminado por respiración y un 3 % metabolizado ⁽¹⁶⁾.

El alcance de los efectos de este disolvente sobre la salud humana depende de la cantidad de PERC a la que la persona haya estado expuesta y la duración de la exposición. Las personas expuestas a grandes cantidades, aun por periodos breves, pueden sufrir síntomas graves. Estos incluyen mareos, fatiga, dolor de cabeza, confusión, náusea, irritación de la piel, pulmones, ojos y mucosas, la exposición reiterada a niveles elevados puede dañar el hígado y causar insuficiencias respiratorias. El percloroetileno puede causar efectos también a niveles más bajos de exposición. Los estudios en humanos son limitados y no llegan a conclusiones claras, por lo que no se ha determinado por el momento si la exposición a este disolvente puede causar efectos adversos en la mujer embarazada, no así en animales, en donde los estudios realizados indican que la exposición a altos niveles de PERC puede producir efectos sobre el desarrollo del feto, defectos de nacimientos y muerte.

2.4 CONCENTRACION AMBIENTAL MAXIMA PERMISIBLE EN AMBIENTES LABORALES (CAMP)

La CAMP no son normas ambientales, corresponden a estándares utilizados en higiene industrial, representan promedios ponderados para una jornada laboral de 8 horas diarias con un total de 48 hrs por semana, éstas indican riesgos ocupacionales de sustancias a las que podrían estar expuestos los trabajadores de nuestro país y se encuentran registradas en el artículo 66 del D.S. 594. Para los efectos de este reglamento el percloroetileno presenta un límite permisible ponderado (LPP) de 40 ppm o 270 mg/m³, el cual representa el valor máximo permitido para el promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos existentes en los lugares de trabajo durante la jornada normal de 8 horas diarias, con un total de 48 horas semanales y un límite permisible temporal (LPT) de 200 ppm o 1357 mg/m³. Este último representa el valor máximo permitido para el promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos existentes en los lugares de trabajo, medidas en un periodo de 15 minutos continuos dentro de la jornada laboral. Este límite no podrá ser excedido en ningún momento de la jornada. El artículo 60 de dicho Decreto señala que el promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos no deberá superar los límites permisibles ponderados (LPP) establecidos en el artículo 66 del reglamento. Se podrán exceder momentáneamente estos límites, pero en ningún caso superar cinco veces su valor. Respecto de aquellas sustancias para las cuales se establece además un LPT, tales excesos no podrán superar estos límites.

Tanto los excesos de los límites permisibles ponderados, como la exposición a límites permisible temporales, no podrán repetirse mas de cuatro veces en la jornada diaria, ni más de una vez en una hora. Además el D.S. 594, clasifica al percloroetileno como A.3, lo que indica que no se ha demostrado que sea cancerígeno para seres humanos, pero si lo es para animales de laboratorio .

2.5 FORMA EN QUE CONTAMINA EL PERC EN EL AMBIENTE

El percloroetileno puede entrar en el aire, el suelo y el agua durante las fases de limpieza, purificación y eliminación de residuos del proceso de limpieza en seco. Mediante mejoras recientes en el equipamiento de lavasecos y una operación más cuidadosa, el consumo y fuga de percloroetileno al medio ambiente está siendo reducido considerablemente.

La mayor parte de PERC que se usa en la industria de limpieza en seco escapa al aire por ventanas, orificios de ventilación y sistemas de aire acondicionado. En los sistemas más antiguos se ventila directamente al aire libre como parte del proceso de limpieza.

Una vez en el aire, el percloroetileno puede permanecer en él durante varias semanas, y si bien siempre hay cantidades pequeñas en el aire, no agota la capa de ozono de la atmósfera. Al cabo de algunas semanas se descompone en otras sustancias químicas, algunas de las cuales son tóxicas y otras que se sospecha reducen la capa de ozono. Se sabe que el PERC es tóxico para las plantas. Puede entrar al suelo en forma líquida por derrames, cañerías en mal estado, tanques que gotean, pérdidas en las máquinas y material de desecho manejado en forma impropia. Entre los desperdicios de los lavasecos se han encontrado cantidades considerables de PERC, calificado por la EPA como material peligroso. La mayor parte de los residuos sólidos, consistentes en filtros que se usan durante el proceso, así como residuos de disolvente y suciedad, son recogidos por compañías especializadas para su reciclaje o incineración, o ambos.

Al final del proceso de limpieza el líquido limpiador se separa del agua residual por destilación. En el pasado el agua residual a menudo se vertía por resumideros. En los equipos nuevos el agua residual se recoge y se evapora, o bien las compañías encargadas del manejo de residuos la eliminan con métodos aprobados por la EPA.

El PERC puede infiltrarse en el suelo y contaminar el agua de superficie, el agua subterránea y hasta el agua potable. Una pequeña cantidad de PERC puede contaminar una gran cantidad de agua, y la población puede verse expuesta si la bebe o la usa.

Se ha demostrado que pequeñas cantidades de PERC en el agua son tóxicas para los animales acuáticos, los cuales pueden acumular la sustancia química en su tejido adiposo.

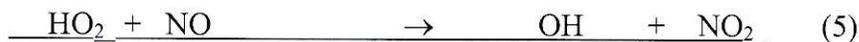
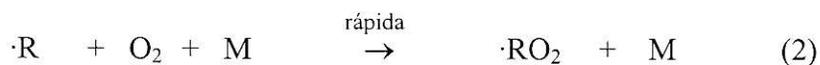
2.6 QUIMICA DE LOS COVs EN LA PRODUCCION DE OZONO

El ozono es uno de los contaminantes gaseosos urbanos que otorga a nuestra atmósfera troposférica propiedades altamente oxidantes, afectando significativamente la calidad del aire que respiramos y por lo tanto la salud de la población. Su incorporación en la atmósfera de forma indirecta como un subproducto, ha hecho que su manejo en la gestión ambiental de importantes ciudades del mundo sea complejo y difícil de remediar aun en un largo plazo.

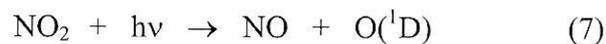
De otra forma el ozono es un agente oxidante fuerte (2,07 eV) y constituye un componente fundamental de los procesos de oxidación de especies orgánicas e inorgánicas de la atmósfera, dando origen a aerosoles secundarios, constituyentes base de las partículas finas del aire.

Se ha establecido por décadas que la formación de ozono en la tropósfera es promovida por la presencia de compuestos orgánicos volátiles, NO_x , y radiación solar. El proceso comienza con la radiación solar ultravioleta de longitud de onda corta, disociando moléculas estables dirigidas principalmente hacia la formación de radicales HO_x . En presencia de NO_x , estos radicales libres catalizan la oxidación de COVs, produciendo finalmente dióxido de carbono y vapor de agua. La oxidación parcial de especies orgánicas como aldehídos, cetonas y monóxido de carbono son producidas como productos intermediarios, que junto con el ozono se forman como subproducto del proceso de oxidación⁽¹⁷⁾.

El detalle de la secuencia de las reacciones químicas para la oxidación de COVs (RH) se muestra a continuación:



Finalmente el NO_2 producido (ecuación 6) se fotoliza a longitudes de onda inferiores a 424 nm determinando la aparición de oxígeno atómico, de acuerdo a:



que finalmente determina la aparición de ozono, en un proceso descrito a continuación:



Las reacciones de término de los COVs, involucran el consumo de radicales peroxi, HO_x y la formación de peroxiacetilnitratos (PAN).

Debido al doble enlace que contiene el PERC, se destruye en la tropósfera, previniendo con ello que alcance la estratósfera. En consecuencia, a diferencia de muchos otros compuestos orgánicos halogenados, el PERC no contribuye a la destrucción de la capa de ozono.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente seminario de título es desarrollar una metodología rápida por espectrometría de masas en modalidad SIM para la determinación selectiva de PERC en ambiente laboral y exteriores en presencia de otros COV.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Optimizar la metodología de análisis selectiva rápida por espectrometría de masas de PERC en una matriz gaseosa de ambiente laboral.
- Validar la metodología de análisis rápido de PERC.
- Aplicar la metodología en la evaluación de las concentraciones ambientales en lavasecos del sector oriente de la Región Metropolitana y ambientes exteriores.
- Aplicar el método EPA TO-14 para especiación de COVs en ambientes exteriores y comparar resultados con el método rápido propuesto.
- Comparar los niveles de concentración aproximados determinados en ambiente laboral con las concentraciones ambientales máximas permitidas según el D.S. 594

4. HIPOTESIS

- La determinación rápida de PERC en ambiente laboral es factible realizarla directamente por espectrometría de masas en modalidad SIM en presencia de otros COVs.
- El uso de percloroetileno como disolvente en los lavasecos de la Región Metropolitana, podría poner en riesgo la salud de los trabajadores al encontrarse concentraciones en el ambiente laboral, por sobre los límites permitidos según el Decreto Supremo 594.

5. MATERIALES Y METODOS

5.1 ASPECTOS GENERALES

En el presente capítulo se describen los reactivos, materiales e instrumentos que se utilizaron en los diferentes experimentos, así como también se describen los procedimientos y configuraciones experimentales empleadas para los sistemas analíticos utilizados.

5.2 MATERIALES

- **Canister Entech Instruments, Inc.**

Se utilizaron canister de acero inoxidable de interior pasivado de 3 y 6 L para la toma de muestra y preparación de estándares a partir de TO-14.

- **Bolsas Tedlar ®**

Se utilizaron bolsas Tedlar® (teflón) de 1 L para la preparación de estándares a partir de percloroetileno puro.

- **Jeringas para Inyección de Gases**

Jeringas de émbolo de teflón y punta ciega con orificio lateral, utilizadas para la preparación de las curvas de calibración e inyección manual de las muestras gaseosas.

- **Manovacúómetros o Controladores Pasivos de Flujo CS 1100**

Para mantener un control del flujo de entrada se colocó a cada uno de los canister un manovacúómetro calibrado para el llenado de éstos.

- **Columna Cromatográfica**

Columna de separación cromatográfica DB1 de 60 m de largo, 0,25 mm de diámetro y film de 1,0 μm .

5.2.1 Reactivos

Todas las curvas de calibración realizadas con inyección directa desde los canister al preconcentrador se prepararon a partir del estándar TO-14 Supelco 4-1902 en el caso de inyección manual se prepararon en bolsas Tedlar® utilizando un estándar de percloroetileno 5000 mg 99,9 % pureza. Supelco.

Se utilizó He 5,0 (UHP) para el proceso de limpieza de canister y, siempre que fuera necesario, para la dilución realizada en canister o en bolsas Tedlar®.

En la etapa de preconcentración se utilizó nitrógeno líquido para el enfriamiento de las trampas.

5.2.2 Equipos

- **Sistema de Limpieza Entech 3000**

Equipo utilizado para la limpieza de los canister en donde un máximo de cuatro canister son evacuados y presurizados con gas inerte, todo esto en presencia de temperatura. (Ver anexo).



Figura 2: Sistema de limpieza Entech 3000

- **Autosampler Entech 7016**

Dispositivo que permite realizar inyecciones en forma automática hacia el preconcentrador criogénico hasta un total de 16 canister.

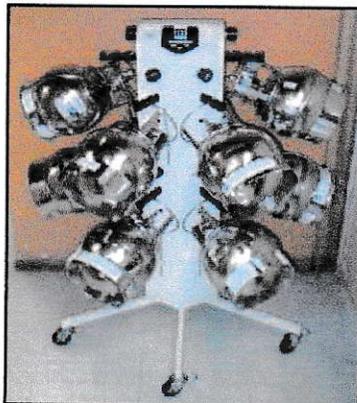


Figura 3: Autosampler Entech 7016

- **Preconcentrador, Sistema Entech modelo 7000**

Módulo compuesto por tres diferentes trampas de preconcentración que permite preconcentrar la muestra antes de ingresarla al cromatógrafo gaseoso. (Ver anexo)

- **Dilutor Dinámico 4560 SL**

El dilutor es un equipo que permite mezclar o diluir muestras o estándares con gas diluyente, helio en este caso, haciendo posible el control del flujo del gas (150 cc/min.) y presión final a la que se desea llevar la muestra o estándar.

- **Cromatógrafo Gaseoso HP-6890 Acoplado a un Espectrómetro de Masa Cuadrupolar HP-5973.**

- **Sistema de Válvulas de 6 Vías**

Este sistema de válvula permite dirigir la muestra inyectada alternativamente hacia el detector o hacia la columna cromatográfica.

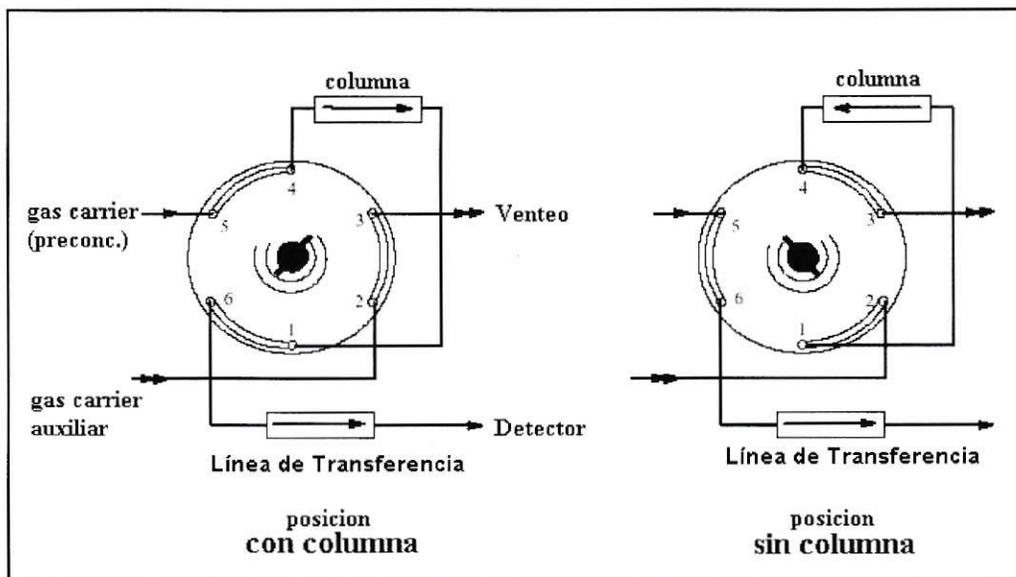


Figura 4: Sistema de funcionamiento de válvula selectora

- **Línea de Transferencia**

Corresponde a un trozo de 20 cm de columna capilar que permite la unión de la posición 6 de la válvula con la entrada al espectrómetro de masas.

5.3 METODOLOGIA

5.3.1 Muestreo

Se realizó la campaña de monitoreo en 19 lavasecos de las 10 comunas del sector oriente de Santiago en conjunto con el Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente, SESMA.

Se escogieron al azar dos lavasecos por comuna de acuerdo a un listado entregado por el SESMA de un estudio realizado con anterioridad por esta institución .

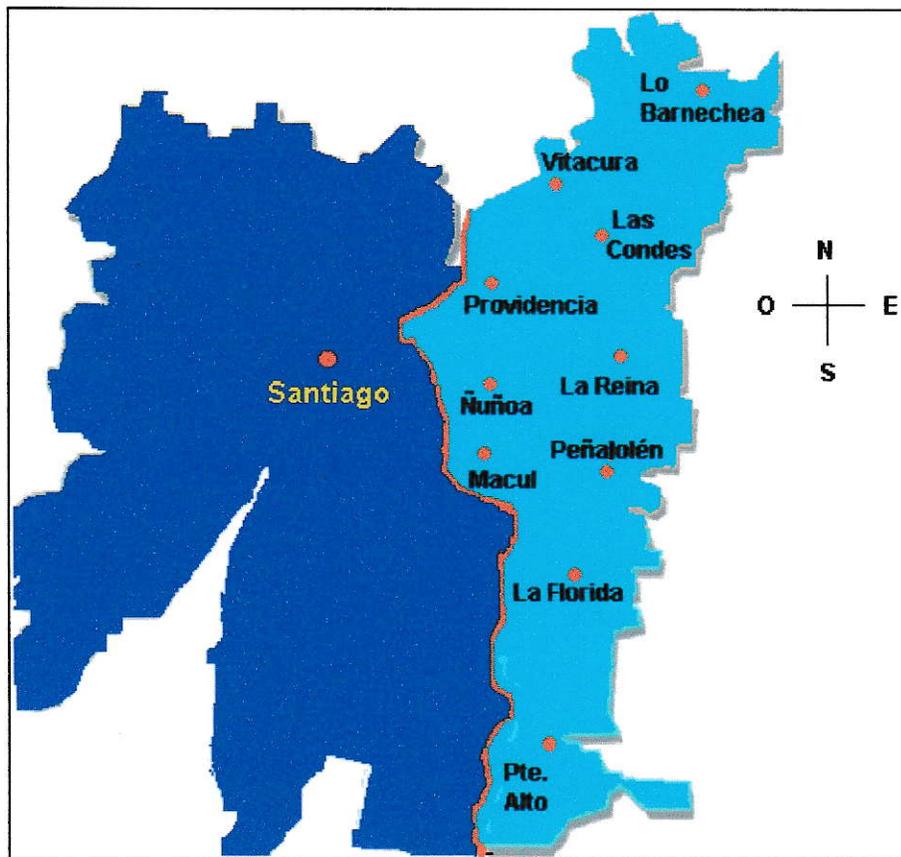


Figura 5: Mapa de comunas monitoreadas del sector oriente de la RM.

Los criterios de selección de lugares de monitoreo de PERC dentro de los lavasecos fueron los siguientes:

- El lugar elegido para colocar el canister debe asegurar que el personal que opera y trabaja en el lavaseco, no esté expuesto a riesgos y molestias durante el desarrollo de sus actividades.
- El lugar elegido para colocar el canister es aquel en donde los trabajadores transiten o permanezcan la mayor parte de la jornada laboral.
- El lugar de medición debe estar a una distancia entre 1 y 2 m sobre el nivel del suelo.
- El canister debe estar en posición horizontal y no debe ser movido del lugar hasta terminada la medición.
- La estructura elegida para colocar el canister debe ser firme, segura y estable.
- Para el estudio de 15 min. la toma de muestra se realizó en la fuente en el momento en que los trabajadores reconocían percibir la mayor concentración de PERC en el ambiente durante la jornada laboral.

5.3.1.1 Ambiente Laboral

Se limpiaron 26 canister en el equipo de limpieza Entech según procedimiento de funcionamiento del equipo (ver anexo). Se seleccionaron 20 de ellos para el monitoreo continuo de 8 horas que se realizó en cada una de las 10 comunas, a los cuales se les colocó un manovacuómetro con el fin de controlar que el monitoreo se haya realizado efectivamente en dicho tiempo. Por otra parte se seleccionaron 6 canister para el monitoreo de 15 min. que se realizó en los lavasecos de las comunas de La Reina, Las Condes, Ñuñoa y Macul.

Los canister se rotularon debidamente de acuerdo al tipo de estudio a realizar, comuna, nombre de lavaseco, hora de inicio y hora de término.



Figura 6: Canister rotulado con manovacuómetro

5.3.1.2 Ambiente Exterior

Se limpiaron 6 canister en el equipo de limpieza Entech según procedimiento de funcionamiento del equipo (ver anexo) para el estudio de ambientes exteriores, se monitoreó en el exterior de los lavasecos de las comunas de La Reina, Las Condes, Ñuñoa y Macul.

Los canister se rotularon debidamente con el tipo de estudio a realizar, comuna, nombre de lavaseco, hora de inicio y hora de término.

Para el caso del estudio realizado en ambiente exterior, se colectó una muestra puntual de aire, la cual fue aspirada hasta que el canister alcanzara la presión atmosférica.

5.3.2 Determinación Directa de PERC en Ambiente Laboral

Una vez colectadas las muestras de monitoreo del estudio de 8 horas y de 15 minutos, éstas fueron diluidas con helio hasta alcanzar una presión de 1 atm. Enseguida, un volumen de 40 μL de muestra se inyectó manualmente y se hizo llegar directamente al espectrómetro de masas (HP-5973) del GC-MS a través del uso de la válvula de 6 vías, es decir sin separación cromatográfica. En la detección se utilizó la modalidad SIM con una masa de cuantificación para el PERC de 166 y una masa de confirmación de 164.

- **Condiciones de Trabajo GC HP 6890 Sin Columna**

Tabla 1: Condiciones de trabajo

Temperatura inicial de horno	150 °C
Tiempo de análisis	3 min.
Presión	1,0 psi
Flujo de purga	10 mL/min.
Flujo total	14,3 mL /min.
Gas carrier	Helio
Línea de transferencia	Fused silica
Interface	280 °C

- **Condiciones de Trabajo MS HP-5973**

Tabla 2: Condiciones de trabajo.

Temperatura cuadrupolar	150 °C
Temperatura MS	230 °C
Voltaje EM	1,7 Kv

5.3.2.1 Optimización de las Variables.

Las variables fueron optimizadas por el método de univariable.

Las variables estudiadas fueron las siguientes:

- Temperatura de Horno
- Volumen de Inyección
- Flujo de Purga

5.3.2.2 Calibración

Se preparó la curva de calibración utilizando estándares de concentraciones de 1 ppm_v, 10 ppm_v, 30 ppm_v, 50 ppm_v, 80 ppm_v, y 100 ppm_v a partir de diluciones provenientes de una concentración de 1000 ppm_v.

El estándar de 1000 ppm se preparó midiendo una alícuota de 4,2 µL de percloroetileno 5000 mg 99,9 % pureza de densidad 1,62 g/mL, el cual se inyectó en una bolsa Tedlar® de 1L, luego se le agregó He en el dilutor hasta presión atmosférica.

Para la preparación de los estándares diluidos se tomaron alícuotas de 1 mL, 10 mL, 30 mL, 50 mL, y 100 mL de la concentración de 1000 ppm_v, para preparar las concentraciones de 1 ppm_v, 10 ppm_v, 30 ppm_v, 50 ppm_v, 80 ppm_v, 100 ppm_v respectivamente. Todas las bolsas de 1L fueron llevadas a presión atmosférica. A partir de éstas soluciones se inyectaron alícuotas de 40 µL, en cada caso, y una vez obtenida la señal se determinó el área. Posteriormente se construyeron las curvas de calibración graficando el área de la señal versus la concentración.

5.3.2.3 Validación del Método

Se determinaron las propiedades analíticas del método, tales como: precisión, límites de detección y cuantificación y exactitud.

La validación del método se llevó a cabo a través del uso del estándar TO-14 (Supelco).

5.3.3 Determinación Directa de PERC en Ambiente Exterior

Se preconcentró criogénicamente un volumen de muestra de 250 mL en el preconcentrador Entech 7000 a una temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de 12 min. de preconcentración, los compuestos retenidos en la trampa de Tenax fueron desorbidos térmicamente y dirigidos hacia el espectrómetro de masas del GC-MS. Se utilizó modalidad SIM con una masa de cuantificación de 166 y una masa de confirmación de 164 para el PERC.

Se determinó, con la misma modalidad SIM los compuestos de benceno (ion patrón: 78,1), tolueno en conjunto con etilbenceno (ion patrón: 91,1), diclorometano (ion patrón: 84), freón 113 en conjunto con freón 11 (ion patrón: 101,0), y 1,2,4-trimetilbenceno en conjunto con 1,3,5-trimetilbenceno (ion patrón: 105,1) de las muestras tomadas en ambiente exterior.

5.3.3.1 Optimización de la Temperatura de Preconcentración

Se optimizó la temperatura de la primera trampa del preconcentrador, para ello se realizó una curva de calibración en canister de 6 L a partir del TO-14.

Se preparó la curva de calibración de concentraciones en el intervalo entre 40 y 320 ppb_v.

Luego se realizó el estudio de las temperaturas de la primera trampa del preconcentrador, inyectando alícuotas de 250 mL de los estándares a temperaturas: -20 °C, -50 °C, -100 °C, -150 °C. La temperatura fue de -10 °C para la segunda trampa y de -150 °C para la tercera trampa. (Ver anexo)

5.3.3.2 Calibración

Se prepararon tres curvas de calibración de distintos rangos :

Rango I: 0,1 ppb_v, 1 ppb_v, 10 ppb_v en canister de 3L

Rango II: 10 ppb_v, 40 ppb_v, 80 ppb_v en canister de 6L

Rango III: 40 ppb_v, 80 ppb_v, 160 ppb_v, 320 ppb_v en canister de 6 L

Para cada dilución se tomaron alícuotas de TO-14 de 1 ppm y se inyectó en los canister previamente limpios y al vacío, luego se les agregó He en el dilutor hasta presión de 1 atmósfera para preparar las concentraciones correspondientes a cada rango antes señalado. Se inyectaron alícuotas de 250 mL.

5.3.3.3 Validación del Método

Se determinaron las propiedades analíticas del método, tales como: precisión, límites de detección y cuantificación y exactitud.

5.3.4 Determinación Cromatográfica de PERC y otros COVs en Ambiente Exterior

Se siguió el procedimiento 5.3.2 pero con la válvula de 6 vías en posición con columna que permite que la muestra ingrese a la columna cromatográfica previo a la detección por masas.

Las condiciones fueron :

Tabla 3: Condiciones de trabajo método con columna

Columna	DB-1		
Largo columna	60 m		
Diámetro	0,25 mm		
Film	1,0 um		
Flujo	1,0 mL/min.		
Temperatura inyector	220 °C		
Temperatura de interface	280 °C		
Temperatura horno	°C/min	Temperatura °C	tiempo(min.)
paso1	-	40	0
paso2	3,5	80	4
paso3	6	120	0
paso4	15	200	10
paso5 (post run)		200	10
Tiempo (min.)			47,43
Temperatura cuadrupolos	150 °C		
Temperatura MS	230 °C		
EM voltaje	1,7 Kv		

5.3.4.1 Calibración

Se procedió a inyectar los estándares de la curva de calibración de TO-14 de 0,1 ppb_v - 10 ppb_v preparada con anterioridad. La inyección fue en alícuotas de 400 mL.

Se determinó el listado de los tiempos de retención de los 39 compuestos del TO-14, así como la respectiva curva de calibración para cada uno de los componentes de ese estándar con su respectivo ion patrón obtenido de la biblioteca del equipo. Finalmente se

determinaron las siguientes propiedades analíticas: precisión, límite de detección y de cuantificación.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 DETERMINACION DIRECTA DE PERC EN AMBIENTE LABORAL

6.1.1 Ensayos Preliminares

Luego de haber instalado la línea de transferencia, se inyectó manualmente la muestra sin preconcentrar, tomada de un lavaseco de la comuna de La Reina, dicho muestreo tenía por objetivo conocer el rango de concentración en el que se iba a trabajar, y de ésta forma preparar correctamente la curva de calibración con el estándar TO-14. Se trabajó con las condiciones iniciales del equipo descritas en la sección de materiales y métodos. Se utilizó modalidad SIM con una masa de cuantificación de 166 y una masa de confirmación de 164 para el PERC obtenidas del espectro de masas del percloroetileno, el cual se muestra a continuación:

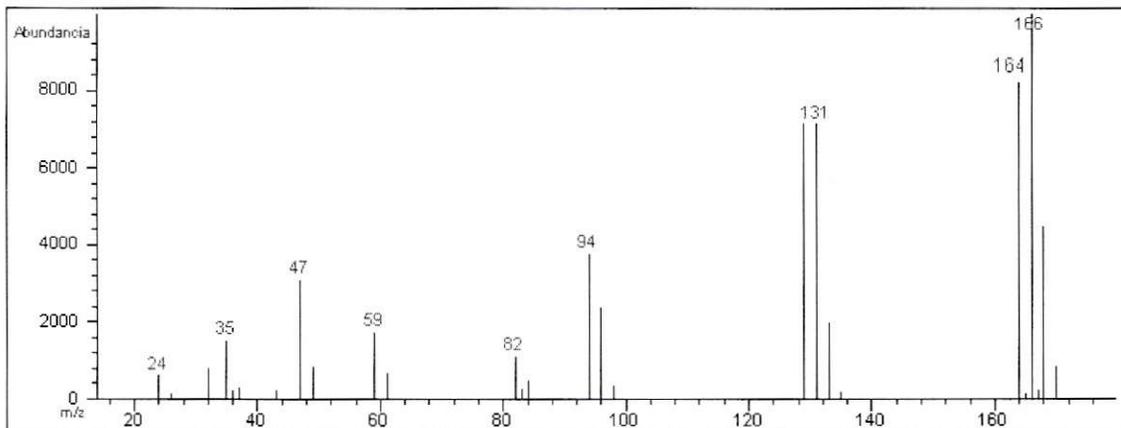


Figura 7: Espectro de masas de PERC.

Utilizando la curva de calibración registrada en el equipo para este compuesto, se determinó una concentración preliminar del orden de los ppm, de ésta forma fue posible optimizar las variables a partir del estándar TO-14 de concentración 1 ppm.

6.1.2 Optimización de las Variables de Determinación Directa de PERC en Ambiente Laboral

Las señales fueron optimizadas utilizando el método univariable.

6.1.2.1 Volumen de Inyección

La eficacia de una columna de separación requiere que la muestra a inyectar sea de un cierto tamaño y que sea inyectada en la forma adecuada, ya que es posible que se produzca un ensanchamiento de las bandas al inyectar muestras grandes en forma lenta y por lo tanto una mala resolución, así como un tiempo de descarga largo provoca un pico del disolvente más grande del necesario que puede tapar alguno de los picos de interés. A pesar de que se trabajó sin columna, y en este caso se obtuvo una sola señal para una muestra de analitos se consideraron todas las medidas de una inyección por el método con columna, luego fue necesario optimizar el volumen de muestra a inyectar.

A continuación se muestran los valores de desviación estándar, DE, (n=6) y coeficiente de variación, CV, obtenidos para las áreas de las señales de los distintos volúmenes de PERC inyectados:

	20 μL	40 μL	60 μL	80 μL
Área Promedio	477050	518599	618670	669896
DE	334939	37296	297099	324533
CV %	70	11,7	48	50

Como se observa en la tabla, un volumen pequeño de 20 μL presenta un coeficiente de variación mayor que el resto de los volúmenes inyectados, a su vez un volumen mayor de 80 μL también presenta un alto CV, se escogió el volumen de 40 μL pues es el que presenta una mayor reproducibilidad.

6.1.2.2 Temperatura del Horno

Una vez optimizado el volumen de inyección se procedió a optimizar la temperatura del horno.

La temperatura del horno no debiera mostrar un efecto significativo sobre la señal analítica obtenida en este método, ya que en éste no se realiza una separación cromatográfica. Sin embargo, es importante mantener el horno a una temperatura constante y suficientemente alta para no producir condensación de gases en la línea de transferencia.

En cromatografía, la temperatura de la columna es una variable importante que en muchos casos implica una regulación minuciosa de unos pocos grados, por ello la columna se introduce dentro de un horno termostatzado.

La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de los componentes de la muestra y del grado de separación requerido, de ésta forma con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra, se obtienen tiempos de retención razonables. En este caso, al no existir columna de separación cromatográfica y por lo tanto tiempos de retención propio para cada analito,

la optimización de esta variable se realizó considerando valores en torno a la temperatura de ebullición del PERC, 121 °C. Temperaturas por debajo de 121 °C originaron señales muy mal definidas, producto de la condensación del analito en la línea de transferencia. De esta forma, se seleccionó un valor de temperatura de 150 °C, obteniéndose en estas condiciones señales muy bien definidas.

6.1.2.3 Flujo de Purga

Una vez optimizado el volumen de inyección y la temperatura del horno se procedió a estudiar el efecto del flujo de purga en el intervalo 1,9 a 3,4 mL/min.

Para un flujo de 2,4 mL/min y 3,4 mL/min la señal obtenida fue asimétrica y presentaba una base ancha y un pico menos pronunciado. Para un flujo de 1,9 mL/min, a pesar de obtenerse una señal menos sensible, ésta resultó ser simétrica y mejor resuelta en comparación con las otras señales obtenidas y por lo tanto fue la escogida dentro de las tres señales.

A continuación se muestra la tabla resumen donde se indica el rango estudiado para cada variable y el valor seleccionado.

Tabla 4: Optimización de las variables

Variable	Rango estudiado	Valor seleccionado
Volumen de Inyección μL	20 – 80	40
Temperatura Horno $^{\circ}\text{C}$	70 – 150	150
Flujo de Purga mL/min	1,9 – 3,4	1,9

En estas condiciones seleccionadas, se obtuvo la siguiente señal:

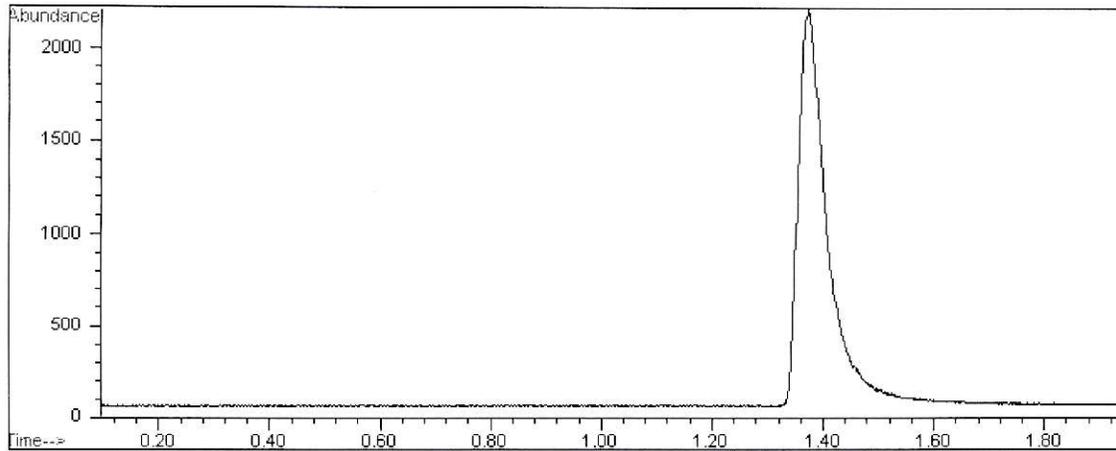


Figura 8: Señal de PERC en las condiciones seleccionadas.

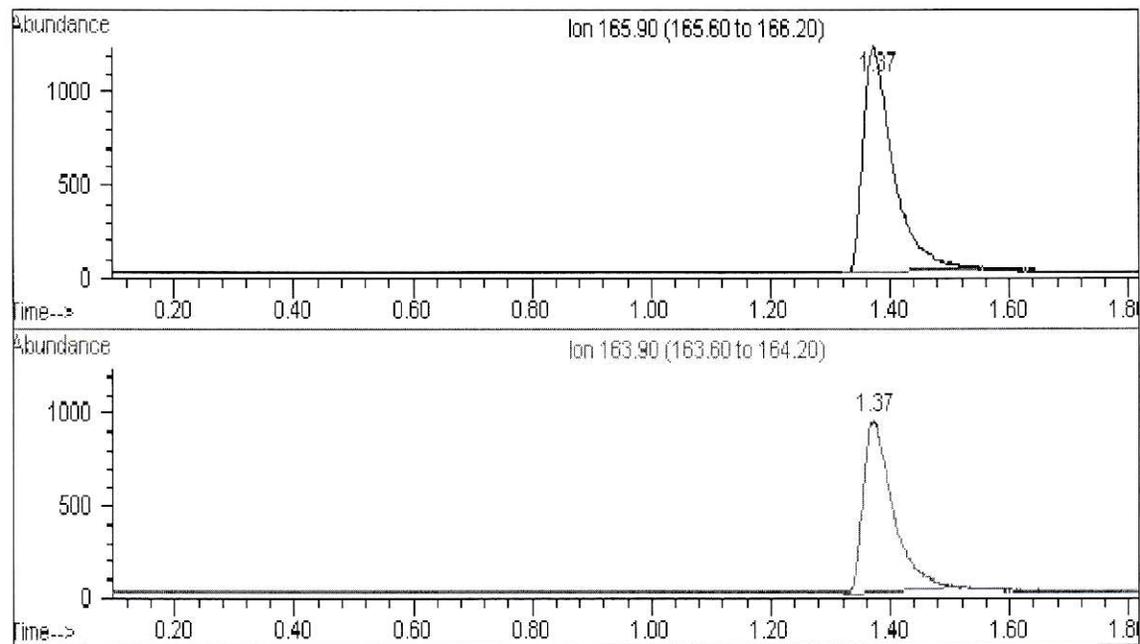


Figura 9: Señal en modo SIM para PERC para el ion de cuantificación (166) y el ion de identificación (164).

Como se mencionó anteriormente, y tal como se muestra en la figura 9, se utilizó la modalidad SIM con una masa de cuantificación de 166 y una masa de confirmación de 164 para el PERC, lo cual da una razón de áreas para la identificación de 1,32.

6.1.3. Validación y Calibración.

En las condiciones seleccionadas se procedió a validar la metodología para la determinación rápida de PERC. Los parámetros analíticos determinados fueron: límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, precisión en términos de la desviación estándar relativa a dos niveles de concentración y la exactitud en términos del error absoluto.

Tabla 5: Parámetros analíticos obtenidos de PERC

Compuesto	L.D(ppm)	L.C(ppm)	Error Absoluto %	r
PERC	0,11	0,37	2,0	0,999

L.D. = criterio 3σ

L.C = criterio 10σ

La precisión del método expresada como DER fue de 3,5% para el nivel de 1 ppm_v y 2,7 % para 100 ppm_v. Los límites de detección y de cuantificación fueron de 0,11 y 0,37 ppm_v, respectivamente. Como se muestra en la tabla 5 la exactitud expresada como error absoluto fue de 2 % y fue evaluada con un estándar TO 14 (Supelco), que contiene 39 COVs al nivel de 1 ppm_v.

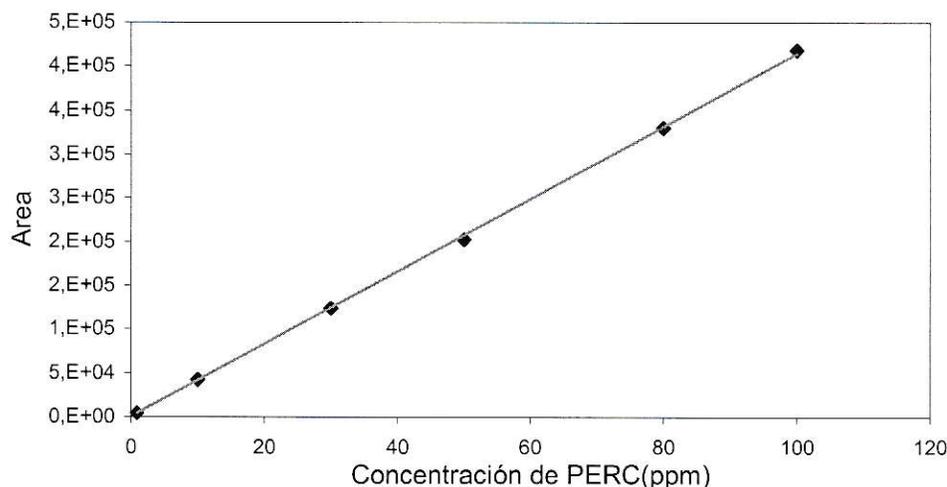


Figura 10: Curva de Calibración de PERC, método sin columna

La figura 10 muestra la curva de calibración realizada en bolsas Tedlar® con inyección manual directa al espectrómetro de masa.

Se observa que existe una significativa relación lineal ya que el coeficiente de correlación es $r = 0,999$. La ecuación de regresión obtenida fue: $\text{Área} = 4146 \times C(\text{ppm})$. Además es posible afirmar, dado el alto porcentaje de recuperación (102 %), que no existen iones que interfieran en la determinación de PERC mediante el método sin columna, ya que no existe dentro de los 39 compuestos que conforman el TO-14 ningún COVs que contenga como ion de cuantificación una masa de 166 o que contengan ésta masa en abundancia.

Además fue posible confirmar la presencia de PERC dada la constante de razón de identificación de 1,32 encontrada para cada una de las concentraciones de la figura 10.

6.1.4 Monitoreo de PERC en Ambiente Laboral

Los lavasecos monitoreados corresponden a un conjunto de fuentes fijas de PERC elegidos al azar de una lista proporcionada por el SESMA, éstos formaban parte de distintos establecimientos, dentro de los cuales destacan: supermercados, centros comerciales, mall, barrios residenciales. etc, por lo tanto los resultados obtenidos no buscan, en este caso, una discusión referida a la ubicación de éstos. Puede observarse además que no existe un patrón a seguir por comuna ya que distintas cadenas de lavasecos para la misma comuna difieren considerablemente en los valores de concentración de PERC obtenidas.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos del monitoreo de 8 horas continuas medidas en ambiente laboral de diferentes lavasecos del sector oriente de Santiago, analizados según la curva de calibración de la figura 10.

Tabla 6: Monitoreo de 8 horas continuas de PERC en ambiente laboral

LAVASECOS	CONCENTRACION ppm
Fast Clean, Lo Barnechea	23
Donde Simón ,Ñuñoa	4,5
5ª Sec, La Florida	3,4
Sandrico, Lo Barnechea	3,2
Lavamatic, Peñalolén	3,0
5ª Sec Apumanque, Las Condes	2,9
Los Leones Ltda, Vitacura	2,4
Salerno, Las Condes	1,6
La Florida, La Florida	1,6
Lavaseco Manquehue, Vitacura	1,2
Plaza, Pte,Alto	1,1
Grecia Ltda, Ñuñoa	1,2
Quilín, Macul	1,1
El Rey, La Reina	0,9
San Cristóbal, Providencia	0,75
Sandrico Lider, La Reina	0,75
Maestrelli, Pte. Alto	0,75
Lavatutti, Providencia	0,6
Nina, Macul	0,45

De los valores obtenidos es posible inferir que el uso de un preconcentrador criogénico para las muestras tomadas al interior del lavaseco no es necesario, ya que la concentración de las muestras monitoreadas es lo suficientemente alta como para ser detectada por el espectrómetro de masas y no necesitar la preconcentración de éstas.

De acuerdo a los valores determinados, se puede observar que el valor más alto lo constituye la cadena Fast Clean de Lo Barnechea, el cual sobrepasa considerablemente al resto de los lavasecos. El caso opuesto lo constituye el lavaseco Nina de Macul, quien muestra la menor concentración de PERC.

Se debe mencionar que si bien no se observa correlación alguna de los valores obtenidos entre lavasecos de una misma comuna, es posible afirmar que existe una estrecha

relación entre los valores obtenidos y las condiciones de operar de cada uno de los lavasecos monitoreados, así como también la tecnología empleada en el proceso, condiciones de trabajo, sistemas de ventilación, etc. ya que en muchos casos, a pesar de la tecnología de las máquinas, el sistema de ventilación no funcionaba, o bien, no se esperaba el tiempo necesario para secar las prendas en la máquina, con el fin de evaporar completamente los restos de disolvente, y por lo tanto las prendas expelían PERC al ser sacadas tempranamente para colgarlas en las gárgolas de la tienda.

A pesar de que en la mayoría de los establecimientos la ventilación y las condiciones de trabajo eran mínimas, ya que no utilizaban equipos de protección personal y los empleados presentaban síntomas de jaquecas y mareos, se establece a partir de la tabla 6 que todos los lavasecos monitoreados cumplen con la normativa vigente (Decreto Supremo 594), que establece como valores límites 40 ppm_v para un estudio de 8 horas de monitoreo continuo.

Estudios realizados con anterioridad por el Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente comprueban los resultados obtenidos, se desconoce la concentración exacta obtenida por el estudio ya que solo se entrega el veredicto final expresado como un ambiente laboral inofensivo; favorable; y desfavorable. De esta forma los lavasecos monitoreados por este estudio y que coinciden con los del SESMA concuerdan en que la concentración de PERC en el ambiente laboral es favorable – inofensiva de acuerdo al Decreto Supremo 594.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en el monitoreo de 15 minutos continuos medidos en ambiente laboral de diferentes lavasecos del sector oriente de Santiago, analizados según la curva de calibración de la figura 10.

Este estudio se realizó monitoreando en el peor escenario posible según la información otorgada por los trabajadores, en donde por un período de 15 minutos se tomó la muestra directo en la fuente de la actividad, en la cual, según criterio y experiencia de los trabajadores del lavaseco, inhalaban una mayor concentración de PERC. El peor escenario coincidió para la mayoría de los lavasecos, esto ocurría cuando se sacaba la ropa de la lavadora una vez finalizado el proceso, y al momento de desmanchar manualmente las prendas.

Tabla 7: Monitoreo de 15 minutos de PERC en ambiente laboral.

LAVASECOS	CONCENTRACION ppm
Donde Simón ,Ñuñoa	31
Sandrico, Las Condes	18
El Rey, La Reina	13
Quilín, Macul	12
Grecia Ltda, Ñuñoa	4,6
Sandrico Lider, La Reina	4

Los lavasecos monitoreados constituyen un subgrupo de los elegidos para el estudio de 8 horas continuas determinados con anterioridad, la elección de ellos fue al azar.

Se observa que el valor más alto lo constituye el lavaseco Donde Simón de Ñuñoa, el cual sobrepasa considerablemente el valor en comparación con el resto de los lavasecos, contrariamente, el menor valor obtenido lo constituye el lavaseco de la línea Sandrico en la comuna de la Reina.

A través de la tabla 7 se observa que los valores encontrados para el estudio de 15 min. en comparación con los valores observados para el monitoreo de 8 horas son mayores, ya que éste último es un promedio de 8 horas de jornada laboral completa y por lo tanto se ve afectado por los valores extremos, afectando el valor del promedio, debido a que en el transcurso de un día típico de trabajo en un lavaseco las actividades comunes se verán afectadas por la cantidad de carga de ropa a tratar y la cantidad de desmanches que se generen por carga, ésta última actividad emite la mayor cantidad de PERC al ambiente y es realizada sin las precauciones del caso, por lo tanto no existe un registro fijo de procesos de lavados por día.

Se establece a partir de la tabla 7 que todos los lavasecos monitoreados cumplen con la normativa vigente (D.S. 594), que establece como valores límites 200 ppm_v para un estudio de 15 minutos de monitoreo continuo.

6.2 DETERMINACION DIRECTA DE PERC EN AMBIENTE EXTERIOR

6.2.1 Optimización de la Variable Temperatura

Se optimizó la sensibilidad del método en función de la temperatura de la primera trampa del preconcentrador.

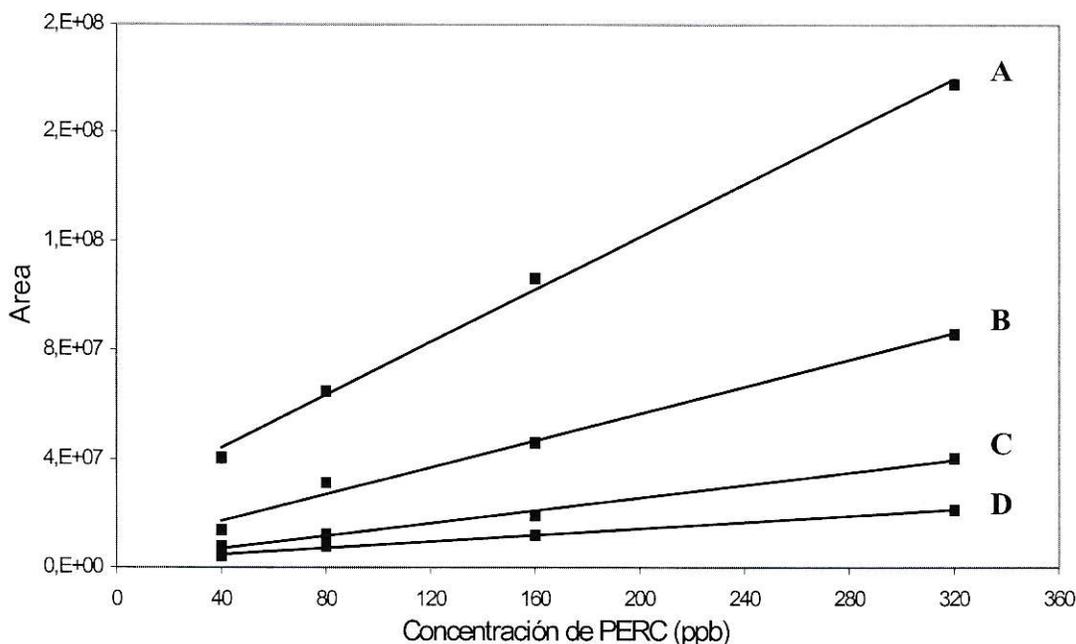


Figura 11: Efecto de temperatura de la trampa sobre la sensibilidad del método.
A= -150 °C; B= -100 °C; C= -50 °C; D= -20 °C.

Las ecuaciones de regresión lineal y los coeficientes de correlación para las distintas temperaturas son:

T= -150 °C	Área = 484545 conc.(ppb) + 2E+07	r = 0,9964
T= -100 °C	Área = 246771 conc.(ppb) + 7E+06	r = 0,9897
T= -50 °C	Área = 116799 conc.(ppb) + 2E+06	r = 0,9931
T= -20 °C	Área = 60182 conc.(ppb) + 2E+06	r = 0,995

Se observa en la figura 11 que la sensibilidad del método varía conforme cambia la temperatura de la primera trampa del preconcentrador, de ésta forma al aumentar la temperatura disminuye la sensibilidad y por lo tanto disminuye la pendiente. Esto se debe a que en la primera trampa, que está a muy baja temperatura, los analitos quedan

retenidos según la temperatura programada. Es en esta etapa en donde los compuestos presentes en el volumen de análisis (200 a 400 mL) quedan concentrados en un volumen mucho menor que es el correspondiente al volumen de la muestra, por lo tanto a medida que disminuye la temperatura se puede preconcentrar y congelar una mayor cantidad de analitos. Ahora bien, al aumentar la temperatura, no es posible concentrar toda la muestra pero si es posible conseguir una disminución en el tiempo de análisis y una disminución en la cantidad requerida de nitrógeno líquido, el cual es de alto costo y es utilizado para enfriar las trampas del preconcentrador.

Se observa además que para todos los casos el coeficiente de correlación es cercano a uno. Dada las gráficas de la figura 11 se escogió la temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para trabajar con el preconcentrador, ya que si bien, por un lado y en menor grado, se sacrifica la sensibilidad del método, se obtiene una considerable disminución del consumo de nitrógeno líquido y en menor grado un menor tiempo de demora del proceso, el cual de 20 min. disminuye a 15 min, del proceso total, vale decir, desde que se toma la alícuota de la muestra a preconcentrar hasta que se obtiene la señal analítica.

6.2.2 Calibración y Validación

La precisión del método expresada como DER fue de 3,8 % para el nivel de 0,1 ppb_v y 2,9 % para 10 ppb_v. Los límites de detección (L.D. = criterio 3σ) y de cuantificación (L.C = criterio 10σ) fueron de 0,011 y 0,038 ppb_v, respectivamente.

A continuación se muestran las gráficas obtenidos para las tres curvas de calibración realizadas a partir de TO-14 a distintos rangos de concentración de PERC.

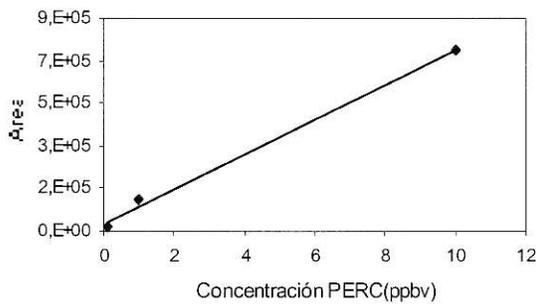


Figura 12 = Curva de calibración de PERC rango 0.1ppb_v – 10 ppb_v
Ecuación de la recta :
 $\text{Área} = 68973 \times C (\text{ppb}_v) + 31181$

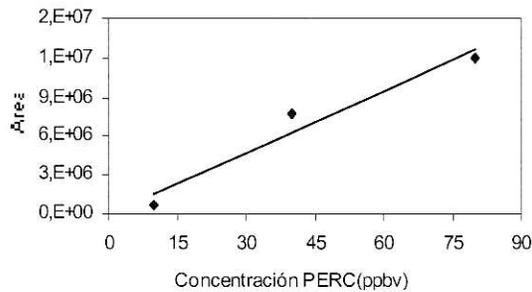


Figura 13 = Curva de calibración de PERC rango 10 ppb_v- 80 ppb_v
Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 159646 \times C (\text{ppb}_v) - 63549$

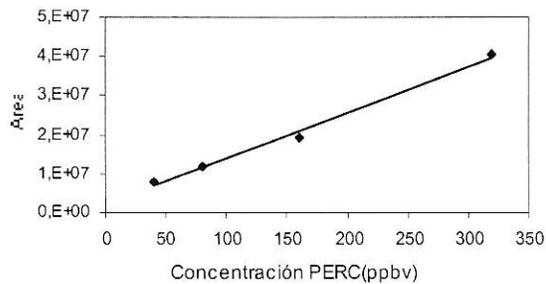


Figura 14 = Curva de calibración de PERC rango 40 ppb_v- 320 ppb_v
Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 116799 \times C (\text{ppb}_v) + 2E+06$

Se determinó PERC en presencia de otros compuestos orgánicos volátiles, los cuales fueron determinados a partir del estudio hecho en ambiente exterior, de ésta forma se encontró la presencia en el ambiente de: benceno (ion patrón: 78,1), tolueno en conjunto con etilbenceno (ion patrón: 91,1), diclorometano (ion patrón: 84), freón 113 en conjunto con freón 11 (ion patrón: 101,0), y 1,2,4-trimetilbenceno en conjunto con 1,3,5-trimetilbenceno (ion patrón: 105,1). Los cuales fueron determinados a partir de sus respectivas curvas de calibración en un rango de 0,1 – 10 ppb_v, las figuras se muestran a continuación:

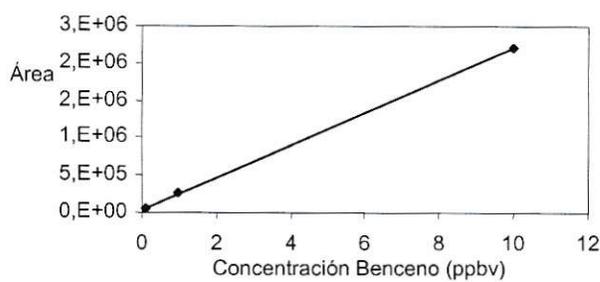


Figura 15: Curva de Calibración de Benceno. Rango 0.1 – 10 ppb_v
Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 217827 \times C (\text{ppb}_v) + 36628$

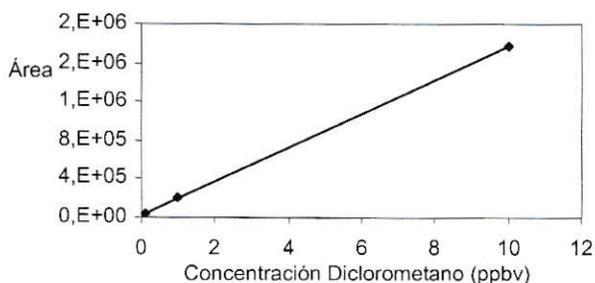


Figura 16: Curva de Calibración de Diclorometano. Rango 0.1 – 10 ppb_v
Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 175453 \times C (\text{ppb}_v) + 24601$

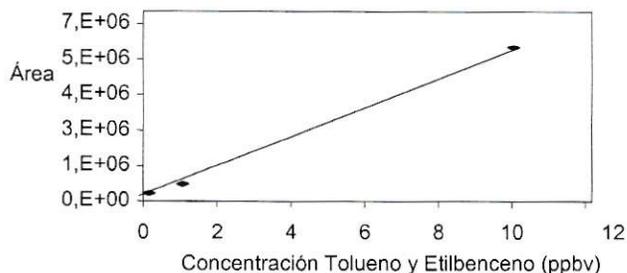


Figura 17: Curva de Calibración de Tolueno y Etilbenceno.
Rango 0.1 – 10 ppb_v
Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 540105 \times C (\text{ppb}_v) + 18207$

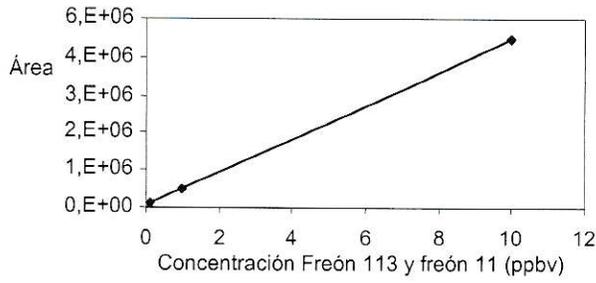


Figura 18: Curva de Calibración de Freón 113 y Freón 11.
 Rango 0.1 – 10 ppb_v
 Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 484591 \times C \text{ (ppb}_v\text{)} + 59540$

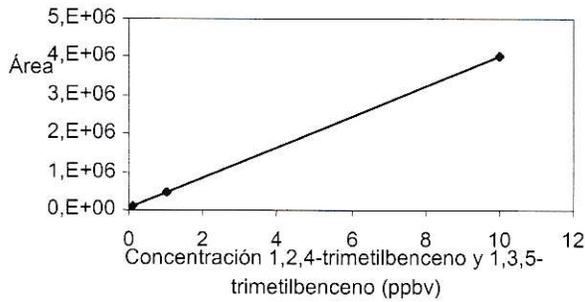


Figura 19: Curva de Calibración de 1,2,4 y 1,3,5- trimetilbenceno
 Rango 0.1 – 10 ppb_v
 Ecuación de la recta:
 $\text{Área} = 397417 \times C \text{ (ppb}_v\text{)} + 69426$

6.2.3 Monitoreo de PERC en Ambiente Exterior

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos del monitoreo realizado en ambiente exterior en la segunda campaña. Las concentraciones se obtuvieron a partir de los gráficos de las figuras (12); (13); (14) según corresponda.

Tabla 8: Monitoreo de PERC realizado en ambiente exterior.

LAVASECOS	CONCENTRACION ppb _v
La Reina I	73
Ñuñoa I	35
Ñuñoa II	13
Macul I	0,5
Macul II	0,3

De la tabla 8 se puede inferir que no existe correlación entre los resultados obtenidos para PERC medidos en ambiente laboral y exterior de los lavasecos monitoreados.

Por otra parte, además de PERC se determinaron los siguientes COVs: freones, DCM, benceno, tolueno más etilbenceno y trimetilbencenos. A continuación se muestran los valores encontrados de estos compuestos en ambiente exterior.

Tabla 9 : Monitoreo de otros COVs en ambiente exterior

Lavaseco	Freones	DCM	Benceno	Tolueno y Etilbenceno	Trimetilbencenos
La Reina I	0,40	8,8	1,1	9,8	2,2
Ñuñoa I	0,08	5,6	4,3	4,2	146
Ñuñoa II	0,1	5,2	0,9	6,8	10,8
Macul I	3,6	4,4	1,8	10,4	3,0
Macul II	0,12	6,8	1,8	9,4	4,6

Nota : Todas las concentraciones están expresadas en ppb_v

Como se puede apreciar los valores determinados a través de la metodología rápida (sin separación cromatográfica) además de entregar una buena determinación para las concentraciones de PERC en aire, también permiten estimar la concentración de los analitos benceno, diclorometano, tolueno más etilbenceno, freón 113 más freón 11, y trimetilbencenos, tal como lo demuestran las figuras 15; 16; 17; 18 y 19.

De la tabla 8 se observa, que para el caso del compuesto PERC existe un amplio rango de concentración encontrado en las muestras provenientes del ambiente exterior, si consideramos que el PERC tiene como fuente principal el proceso de lavado en seco, y todas las muestras fueron tomadas fuera de los lavasecos en momentos en que al interior de éstos se estaban realizando procesos de lavado en seco, los distintos valores encontrados se deberían a que el espacio físico fuera de los lavasecos en donde se tomó la muestra no era de similares características, ya que algunos de ellos se encontraban en espacios abiertos, en cambio otros estaban entre edificios de concreto lo que dificultaba la ventilación de la atmósfera circundante. Benceno y tolueno presentan un comportamiento típico de su presencia en la atmósfera de Santiago, ya que se observa de las muestras obtenidas una correlación de 1:3 de benceno-tolueno.

Una vez obtenida esta estimación de concentración de COVs a través del uso de una metodología rápida de especiación de masas, algunas de estas mismas muestras de aire exterior fueron procesadas utilizando la metodología que incluye la separación cromatográfica, previo a la detección por espectrometría de masas (modo SIM), de manera de establecer si la estimación realizada por este método fue adecuada.

6.3 DETERMINACION CROMATOGRAFICA DE PERC Y OTROS COVS EN AMBIENTE EXTERIOR

Los tiempos de retención se obtuvieron a través del ion patrón determinados a través de la curva de calibración.

Tabla 10: Tiempos de retención de los componentes del TO-14

	Componentes	Tiempo Ret.	Ion Patrón	Ion de Ref.
1	Freón 12	7,17	85,0	87,0
2	Clorometano	7,37	50,1	52,0
3	Freón 114	7,48	85,0	135,0
4	Cloruro de Vinilo	7,63	62,1	64,0
5	Bromuro de metilo	8,11	94,0	96,0
6	Cloruro de etilo	8,27	64,1	66,1
7	Freón 11	9,07	101,0	102,9
8	1,1-dicloroetileno	9,70	61,0	96,0
9	Diclorometano	9,78	84,0	86,0
10	Freón 113	10,05	101,0	150,9
11	1,1-dicloroetano	11,04	63,1	65,0
12	1,2-dicloroetileno	11,95	61,0	96,0
13	Cloroformo	12,32	83,0	85,0
14	1,2-dicloroetano	13,35	62,1	64,0
15	1,1,1-tricloroetano	13,77	97,0	99,0
16	Benceno	14,52	78,1	77,1
17	Tetracloruro de Carbono	14,78	116,9	118,9
18	1,2-dicloropropano	16,03	63,1	62,1
19	Tricloroetileno	16,39	129,9	95,0
20	Cis-1,3-dicloropropeno	18,03	75,0	77,0
21	Trans-1,3-dicloropropeno	19,05	75,0	77,0
22	1,1,2-tricloroetano	19,48	97,0	83,0
23	Tolueno	20,11	91,1	92,1
24	1,2-dibromoetano	21,55	107,0	109,0
25	Tetracloroetileno	22,54	165,9	163,9
26	Clorobenceno	24,09	112,0	77,1
27	Etilbenceno	25,03	91,1	106,1
28	m,p-xileno	25,49	91,1	106,1
29	*Estileno		140,1	103,1
30	1,1,2,2-tetracloroetano	26,81	83,0	85,0
31	o-xileno	26,92	91,1	106,1
32	1,3,5-trimetilbenceno	30,39	105,1	120,1
33	1,2,4-trimetilbenceno	32,23	105,1	120,1
34	m-diclorobenceno	34,45	146,0	148,0
35	p-diclorobenceno	34,68	146,0	148,0
36	o-diclorobenceno	35,78	146,0	148,0

*No determinado, debido a que los canister estaban contaminados con anterioridad con este compuesto

6.3.1 Calibración

La curva de calibración de PERC para el método con columna y con preconcentrador en el rango de concentración: 0,01 – 1 ppb_v se muestra a continuación:

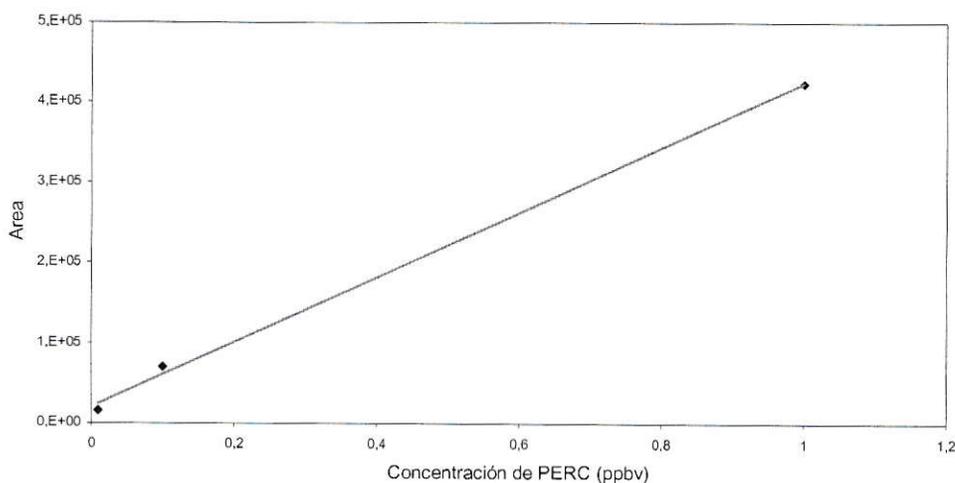


Figura 20: Curva de Calibración de PERC método con columna.

Al observar la figura 20, queda de manifiesto que hay una significativa aproximación a la recta entre la concentración de PERC y el área observada para el compuesto, a las distintas concentraciones. $\text{Área} = 404375 \times C(\text{ppm}) + 20324$.

De esta forma fue posible realizar la curva de calibración en el rango 0,01 – 1 ppb_v para cada uno de los componentes del estándar TO-14 y posteriormente determinar la concentración de los COVs encontrados en el muestreo.

A continuación se muestra el cromatograma obtenido del estándar TO-14 enumerado para cada compuesto según la tabla 10 mostrada con anterioridad.

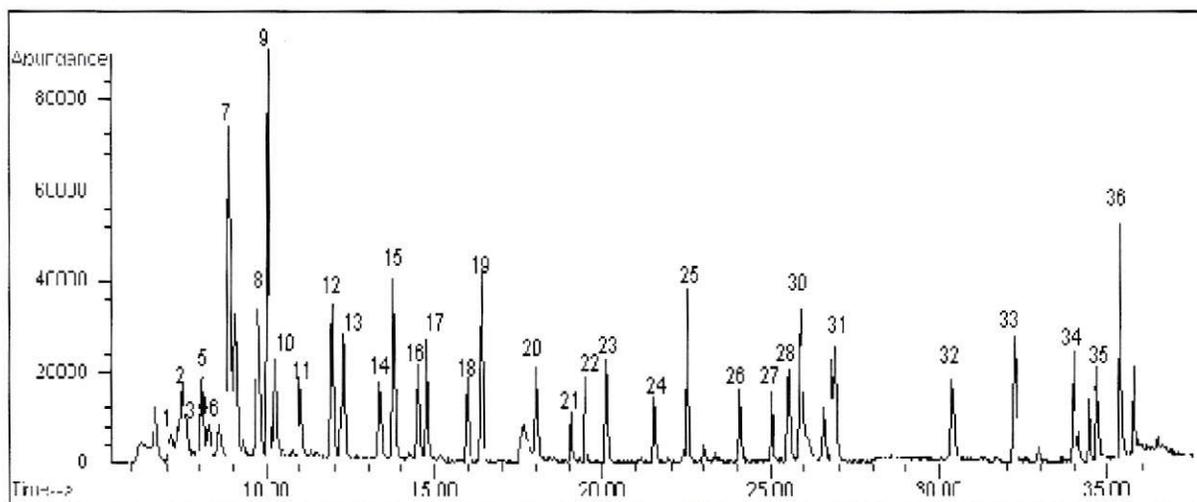


Figura 21: Cromatograma TO -14 método con columna.

Las respectivas curvas de calibración para cada uno de los componentes del TO-14 se muestran a continuación:

Tabla 11: Ecuación de la recta de los componentes del estándar TO-14

Componentes	Ecuación de la recta.
Freón 12	Área = 87348 Conc(ppb _v) + 2745,6
Clorometano	Área = 22209 Conc(ppb _v) + 5098
Freón 114	Área = 12306 Conc(ppb _v) + 4195,9
Cloruro de Vinilo	Área = 29113 Conc(ppb _v) - 302,22
Bromuro de metilo	Área = 30466 Conc(ppb _v) + 2745,6
Cloruro de etilo	Área = 16653 Conc(ppb _v) - 431,56
Freón 11	Área = 1E+06 Conc(ppb _v) + 1689
1,1-dicloroetileno	Área = 22209 Conc(ppb _v) + 5098
Diclorometano	Área = 12306 Conc(ppb _v) + 4195,9
Freón 113	Área = 29113 Conc(ppb _v) - 302,22
1,1-dicloroetano	Área = 11604 Conc(ppb _v) + 2361,5
1,2-dicloroetileno	Área = 43839 Conc(ppb _v) - 1691,9
Cloroformo	Área = 48411 Conc(ppb _v) + 10170
1,2-dicloroetano	Área = 32317 Conc(ppb _v) - 1972,1
1,1,1-tricloroetano	Área = 63275 Conc(ppb _v) - 2324
Benceno	Área = 52906 Conc(ppb _v) + 9135,4
Tetracloruro de Carbono	Área = 68146 Conc(ppb _v) - 4090,6
1,2-dicloropropano	Área = 16566 Conc(ppb _v) + 108,39
Tricloroetileno	Área = 68146 Conc(ppb _v) - 4096,6
Cis-1,3-dicloropropeno	Área = 281028 Conc(ppb _v) - 4308,4
Trans-1,3-dicloropropeno	Área = 2E+06 Conc(ppb _v) - 11374
1,1,2-tricloroetano	Área = 162641 Conc(ppb _v) - 877,39
Tolueno	Área = 41973 Conc(ppb _v) + 12538
1,2-dibromoetano	Área = 248410 Conc(ppb _v) - 1111,2
Tetracloroetileno	Área = 40253 Conc(ppb _v) + 22036
Clorobenceno	Área = 27066 Conc(ppb _v) + 8127,7
Etilbenceno	Área = 4E+06 Conc(ppb _v) + 200,14
M,p-xileno	Área = 6E+06 Conc(ppb _v) + 72548
*Estileno	
1,1,2,2-tetracloroetano	Área = 36815 Conc(ppb _v) - 129,72
o-xileno	Área = 5E+06 Conc(ppb _v) + 37183
1,3,5-trimetilbenceno	Área = 817021 Conc(ppb _v) + 23399
1,2,4-trimetilbenceno	Área = 3E+06 Conc(ppb _v) - 45385
m-diclorobenceno	Área = 3E+06 Conc(ppb _v) + 53033
p-diclorobenceno	-
o-diclorobenceno	-

* No determinado, debido a que los canister estaban contaminados con este compuesto.

A continuación se muestran los valores encontrados de estos compuestos en ambiente exterior:

Tabla 12: Monitoreo de otros COVs en ambiente exterior, método con columna (GC-MS)

Lavaseco	PERC	Freón 113	Freón 11	DCM	Tolueno	Etilbenc.	Benceno	1,2,4-trimetilb.	1,3,5-trimetilb.
Macul I	0,4	0,07	0,32	0,07	4,3	0,4	1,7	0,1	1,4
Ñuñoa I	35,3	0,06	0,23	0,4	2,4	0,38	5,4	ND	563
Ñuñoa II	19	0,07	0,33	0,33	4,1	0,4	0,73	0,08	4,73

Nota : Todas las concentraciones están expresadas en ppb_v
 ND: No detectado

Tabla 13: Monitoreo de otros COVs en ambiente exterior, método sin columna (MS)

Lavaseco	PERC	Freones	DCM	Benceno	Tolueno y Etilbenceno	Trimetilbencenos
Macul I	0,5	3,6	2,2	1,8	10,4	3,0
Ñuñoa I	35	0,08	2,8	4,3	4,2	146
Ñuñoa II	17	1,0	2,6	0,9	6,8	10,8

A continuación se muestran las gráficas que indican la correlación entre los resultados obtenidos por ambos métodos para estos compuestos.

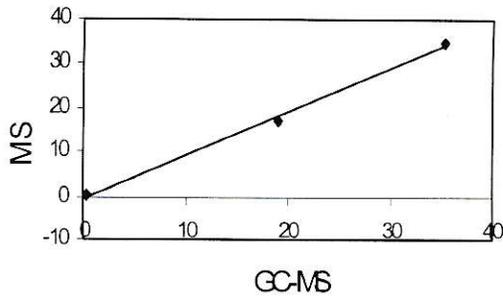


Figura 22: PERC
Ecuación de la recta:
 $MS = 0,9862 \times C \text{ GC-MS} - 0,481$

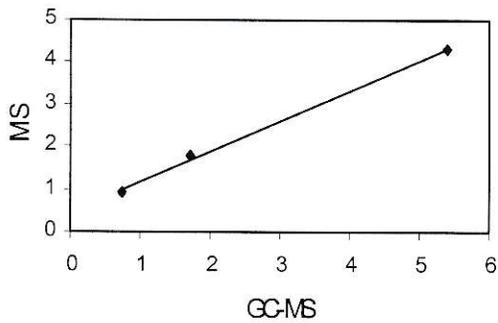


Figura 23: Benceno
Ecuación de la recta:
 $MS = 0,713 \times C \text{ GC-MS} + 0,47$

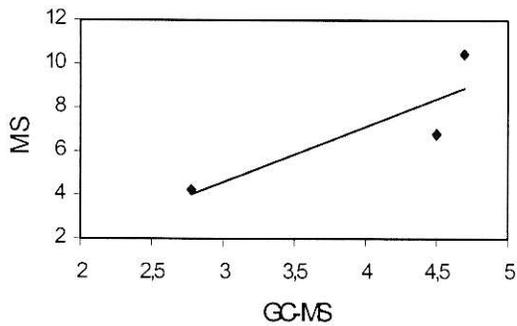


Figura 24: Tolueno y Etilbenceno
Ecuación de la recta:
 $MS = 2,557 \times C \text{ GC-MS} - 3,08$

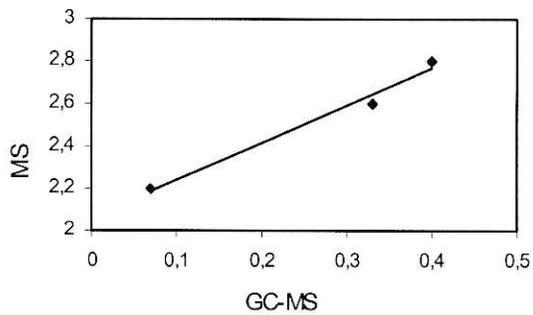


Figura 25: DCM
Ecuación de la recta:
 $MS = 1,742 \times C \text{ GC-MS} + 2,068$

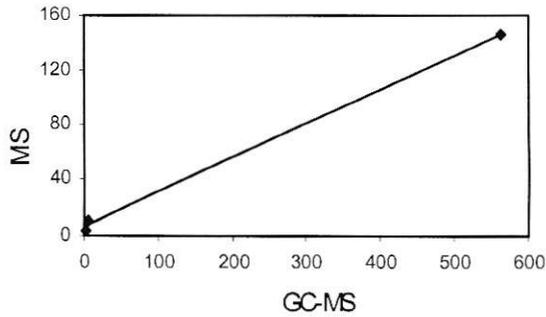


Figura 26: Trimetilbencenos
 Ecuación de la recta:
 $MS = 0,2485 \times C \text{ GC-MS} + 6,10$

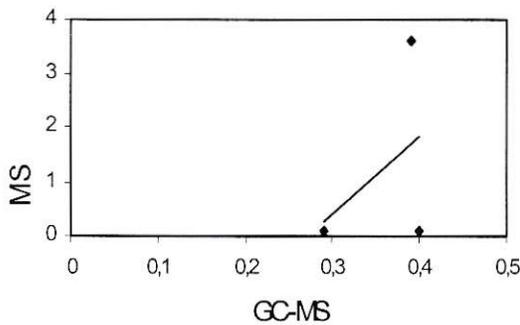


Figura 27: Freón 11 y 113
 Ecuación de la recta:
 $MS = 14,378 \times C \text{ GC-MS} - 3.9$

Como se puede apreciar en las tablas 12 y 13 y en las figuras 22 a 27 , existe una muy buena correlación en general entre las concentraciones estimadas por ambas metodologías. La excepción la constituye la medición de tolueno más etilbenceno y los freones 11 y 113, probablemente por alguna interferencia en la metodología sin columna ya que como se observa en la gráfica 24 y 27 no hay una buena correlación entre ambos métodos, lo que implicaría que existen iones de otros compuestos que interfieren en la determinación. En el caso de los compuestos PERC y benceno se observa a partir de las gráficas 22 y 23 que existe una buena correlación entre ambos métodos y presentan una aproximación a la linealidad y por lo tanto los valores son comparables entre ambas metodologías. El último caso se presenta en los compuestos DCM y Trimetilbencenos

ya que, aun cuando se sobre y subestiman los valores, éstos correlacionan de buena forma para ambos métodos.

7. CONCLUSIONES

En el presente seminario se ha desarrollado una metodología rápida por espectrometría de masas en modalidad SIM para la determinación selectiva de PERC en ambiente laboral y exteriores. Se ha demostrado que el método está libre de la interferencia de otros compuestos orgánicos volátiles como los que se encuentran en el estándar TO-14. Los resultados de la validación indican que el método presenta un buen nivel de propiedades analíticas, lo cual permitió su aplicación en la determinación de PERC en muestras reales.

Como resultado de la optimización, se seleccionaron un volumen de inyección, temperatura, y flujo de purga de; 40 uL, 150 °C y 1,9 mL /min. respectivamente. En las condiciones seleccionadas y utilizando la modalidad SIM de la espectrometría de masas se seleccionó como señal de cuantificación el ion de 166 m/z y una masa de confirmación de 164 para este compuesto con una razón constante de 1,32 entre los picos de ambas masas para cada señal obtenida.

En cuanto a los resultados obtenidos utilizando el método de determinación directa de PERC, se encontró que el percloroetileno se puede determinar perfectamente en el orden de los ppm con un error absoluto, sobre la base de un estándar TO-14 (1ppm), del 2 %, lo que significa que no existen iones de los 39 compuestos que conforman el estándar que interfieran en la determinación directa de PERC. Al utilizar la modalidad SIM, el espectrómetro solo detecta las masa del ion molecular y las de los iones fragmentados del PERC. De esta forma, es posible determinar rápidamente el PERC en presencia de

otros COVs. confirmando que para el PERC el método es lo suficientemente selectivo para no requerir la separación cromatográfica.

Los resultados de la primera y segunda campaña de monitoreo realizada en el sector oriente de la capital demuestran que los lavasecos de dicho sector se encuentran por debajo de la normativa vigente según el Decreto Supremo 594 que establece como valor límite 40 ppm para un estudio de 8 horas de monitoreo continuo y 200 ppm para un estudio de 15 minutos de monitoreo continuo, dichos resultados coinciden con los efectuados por el SESMA con anterioridad.

Por otro lado, dada la baja concentración de las muestras tomadas en ambiente exterior, del orden de los ppb, fue necesario preconcentrar las muestras. Se optimizó la variable temperatura de la primera trampa del preconcentrador en $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo que permitió optimizar el volumen de nitrógeno gastado en el análisis y el tiempo de operar del preconcentrador.

De esta forma se determinó PERC y otros compuestos orgánicos volátiles en ambiente exterior como benceno, tolueno + etilbenceno, freón 11 y 113, diclorometano y trimetilbencenos.

La metodología rápida además de entregar una excelente estimación para las concentraciones de PERC en aire, también correlacionan de buena forma para el benceno, no así para el tolueno + etilbenceno ni para los freones 113 – 11 en donde se observó que no existe una buena comparación entre ambas metodologías. Para los compuestos trimetilbenceno y DCM se observó una buena correlación pero el método sobrestima los valores.

Si se desea determinar simultáneamente PERC, con otros COVs presentes en el aire, usando la columna de separación cromatográfica, la válvula selectora se cambia de posición de manera que la muestra ingrese a la columna cromatográfica antes de la detección por masas. De esta forma el método resulta útil para determinar cualitativamente las especies de freón, DCM y trimetilbencenos lo cual indica que iones de otros compuestos pueden interferir en su determinación, en menor grado se observó el mismo comportamiento para tolueno + etilbenceno, no así para el benceno del cual se obtuvieron resultados similares por ambos métodos.

Para el caso del percloroetileno los resultados son casi exactamente los mismos para ambos métodos debido a que en el caso de PERC éste compuesto no presenta iones de otros componentes del estándar TO-14 que interfieran en la determinación por el método sin columna por lo tanto resulta ser útil para determinar cualitativa y cuantitativamente PERC con y sin columna de separación cromatográfica.

BIBLIOGRAFIA

1. Decreto Supremo N° 131, 1996. Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Declara zona saturada por ozono, material particulado respirable partículas en suspensión y monóxido de carbono, y zona latente por dióxido de nitrógeno, al área que indica.
2. CENMA, Abril 2000. Estudio actualizado del inventario de emisiones de la Región Metropolitana, Segunda etapa. Informe Final. Vol. I. Linea Base de Emisiones 1997-2005.
3. H.J.Th.Bloemen and J.Burn. First edition, 1993. Chemistry and analisis of volatile organic compounds in the environment. Published by Blackie Academic & Professional.
4. CONAMA.RM.COVs, ppda, 1997, compuestos orgánicos volátiles (COVs).
5. CENMA, Abril 2000. Estudio actualizado del inventario de emisiones de la Región Metropolitana, Segunda etapa. Informe Final. Vol. II. Linea Base de Emisiones 1997-2005.
6. EPA 744-K-98-0025, June 1998. Design for the Environment.
7. Jac-Hwantec, Seung Man Hwang, Doi Woon Lee, and Gwi Suk Heo, 2002. Bull. Korean Chem.Soc. Rev.vol.23, N0₃ Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) using Tedlar Bag/Solid-phase Microextraction/Gas Cromatography/Mass Spectrometry (SPME/GC/MS) in Ambient and Worckplace Air.
8. Norma Chilena 382,Of 98. Sustancias Peligrosas-Terminología y Clasificación General. Edición 1998. Instituto Nacional de Normalización.

9. Environmental Protection Agency. Air Quality. Revision to Definition of Volatile Organic Compounds. Exclusion of Perchloroethylene. Febrero 7, 1996. Volume 61, Number 26. Pag 4588-2591
10. Elizabeth Almasi and Norman Kirshen. Varian Cromatography System. The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air by the TO-14 Method Using the Saturn II GC/MS. GC/MS. Varian Application Note. Number 18.
11. Alexr.Gholson, R.K.Mjayanty, and Julia F. Storm. Evaluation of Aluminum Canisters for the collection and Storage of Air Toxics. Anal.Chem. 1990.62,1899-1902.
12. Compendium of Methods for Toxic Organic air Pollutants, January 1999. Compendium Meted TO-14. Detrmination of volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient air Using Specially Prepared Canister with Subsequent Analysis by Gas Chromatography.
13. Decreto Supremo N° 594, 1999. Ministerio de Salud. Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales Básicas en los Lugares de Trabajo.
14. Hobart H. Willard, LynneL. Renitt, Jr.John A.Dean, Frank A.Settle, Jr. Métodos Instrumentales de Amálisis. 1988.Estados Unidos de América.
15. Mutual de Seguridad C.CH.C. PERCLOROETILENO. Fichas de Sustancias Químicas N° 14.
16. H.J.Th.Bloemen and J.Burn. First edition, 1993. Chemistry and analisis of volatile organic compounds in the environment.

17. Michael.E.Jenkin, Kevin C. Clemitschaw. Atmospheric Environment 34 (2000) 2499-2527. Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer.

ANEXOS

- **Limpieza de Canister**

Para la limpieza de Canister se utiliza un módulo del sistema ENTECH (Canister Cleaner modelo 3000). El Proceso de limpieza consiste en lo siguiente:

1. Se colocan mantas calefactoras a cada canister a limpiar, luego se evacua el aire interior y luego se presuriza aire ultra limpio en los canister, hasta lograr una sobrepresión previamente definida y programada en el software de control del sistema ENTECH.
2. El módulo permite limpiar en una configuración determinada, cuatro canister a la vez. Las mantas calefactoras mantienen los canister a una temperatura constante de aproximadamente 100 °C. Mientras esto ocurre una bomba turbo molecular evacua el aire interior de los canister hasta un valor de vacío previamente programado. Una vez alcanzado dicho valor, automáticamente los canister son llenados con aire ultra puro hasta un valor de sobrepresión también previamente programado.
3. El proceso se realiza en forma de ciclos donde el aire es evacuado de los canister, luego presurizado dentro de éstos, todo esto en presencia de temperatura (mantas calefactoras activadas). La cantidad de ciclos vacío/sobrepresión estará determinada por el nivel de los contaminantes atmosféricos existentes en las muestras gaseosas, de manera de lograr con el chequeo de los blancos de limpieza de los canister niveles de fondo (background) tales que no interfieran en la colección y análisis de muestras posteriores.
4. El número de ciclos viene definido a la calidad del cromatograma obtenido para un canister luego de realizado una serie de ciclos de canister predeterminado.

- **Sistema de Limpieza Entech 3000**

El proceso se realiza en forma de ciclos donde un máximo de cuatro canister son evacuados y presurizados con gas inerte ultra puro, todo esto en presencia de temperatura. La cantidad de ciclos vacío/sobrepresión estará determinada por el nivel de los contaminantes atmosféricos existentes en las muestras gaseosas, lo cual es verificado mediante el análisis cromatográfico de un canister presurizado con el gas de limpieza luego de realizado una serie de ciclos.

Tabla 1: Configuración experimental.

Bomba de vacío grueso	1.9 psia
Bomba de vacío fino	195 mtorr
Diluyente He 5.0	20
Ciclos	4-6
Vacío final	100 mtorr

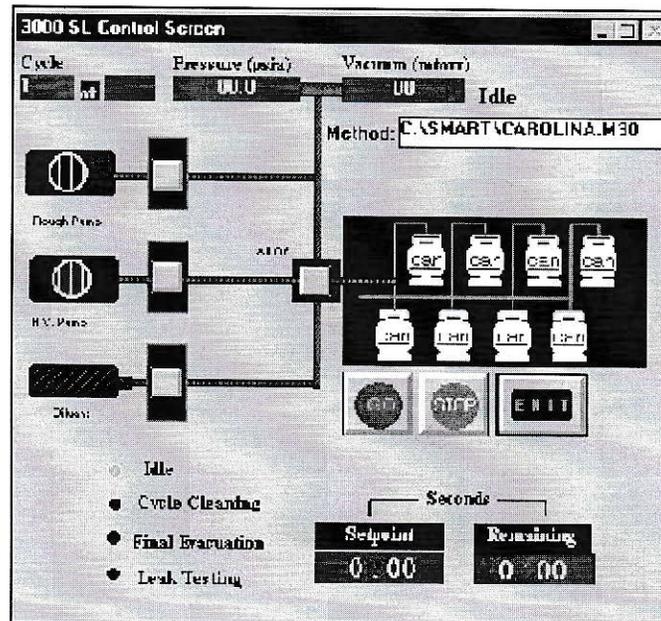


Figura 1: Configuración experimental del software empleado para la limpieza de canister.

- **Preconcentrador, Sistema Entech modelo 7000**

Este módulo está compuesto por tres diferentes trampas o módulos de preconcentración. La primera trampa se encuentra a una temperatura por debajo de los 0 °C, en la cual los analitos quedan congelados según la temperatura programada. En esta etapa, los compuestos presentes en el volumen de análisis (200 a 400 mL) quedan concentrados en un volumen mucho menor que es el correspondiente al volumen de la trampa.

Luego, esta trampa es calentada para volatilizar los compuestos atrapados y hacerlos pasar a una segunda trampa que se encuentra por debajo de los 0°C, pero a una mayor temperatura que la anterior, donde los analitos quedan nuevamente retenidos y las moléculas de dióxido de carbono y agua son eliminadas mediante una purga de He. Luego, esta trampa es calentada por sobre una temperatura de 180 °C con el fin de transferir los compuestos a una tercera trampa a alrededor de -150 °C, la cual focaliza u optimiza la inyección de la muestra al sistema cromatográfico luego de ser calentada hasta 70 °C.

Bulkhead Heater 1 <input type="button" value="Set"/>		Bulkhead Heater 2 <input type="button" value="Set"/>	
Setpt 30 Actual 36		Setpt 30 Actual 34	
Module 1		Module 2	
Setpt Actual 40 29 C		Setpt Actual 40 28 C	
Flow 150 150 secm			
Vol. 250 250 cc			
Trap -50 C		Trap -10 C	
<input checked="" type="checkbox"/> Preheat 20 C		<input type="checkbox"/> Preheat 50 C	
Desorb 20 C		Desorb Temp 180 C	
Bake 130 C 5 min		Time 5 min	
		Bake 190 C	
		Module 3	
		Setpt Actual OFF 29 C	
		<input checked="" type="checkbox"/> Focus	
		Trap -150 C	
		Inject 2 min	
		<input checked="" type="checkbox"/> Bake 3 min	
		Event 3	
		Wait 0 min	

Figura 2: Configuración experimental empleada para la etapa de preconcentración.