

Determinación de compuestos carbonílicos en aire por HPLC

S. García,
R.M. Pérez,
A. Campos,
D. González



Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse a la Unidad de Gestión de Recursos de la Información, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M-14226-1995

NIPO: 238-95-010-2

ISSN: 0214-087X

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

400200

ORGANIC COMPOUNDS, SILICA GEL, CARBONYLS, AIR, AIR QUALITY,
LIQUID COLUMN CHROMATOGRAPHY, SAMPLE PREPARATION

"Determinación de compuestos carbonílicos en aire por HPLC"

García, S.; Pérez, R.M.; Campos, A.; González, D.

22 pp. 5 figs. 12 refs.

Resumen

Se presenta un método para la determinación de siete compuestos carbonílicos en aire. El procedimiento se basa en recoger muestras haciendo pasar un volumen de aire a través de cartuchos Sep-pak (Waters) de sílice impregnados con 2,4-dinitrofenilhidracina como agente derivatizante; posteriormente, la elución del cartucho se realiza con 3 mL de acetonitrilo, llevando el eluato a un volumen final de 5 mL con el mismo disolvente. El análisis se llevó a cabo por HPLC con detector UV y la cuantificación por el método de estándar externo. Se obtuvieron desviaciones relativas del 5% y límites de detección de 80 ng/cartucho para formaldehído, acetaldehído y acetona+acroleína. Se recogieron 3 tipos de muestras en diferentes ambientes como aplicación del método.

"Determination of carbonyl compounds in air by HPLC"

García, S.; Pérez, R.M.; Campos, A.; González, D.

22 pp. 5 figs. 12 refs.

Abstract

A method for the determination of seven carbonyl compounds in air is presented. The procedure involve sampling of air by a Sep-Pak Cartridge impregnated with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Elution was done with 3 mL of acetonitrile and the eluate was diluted to 5 mL. The analysis was done by HPLC with UV detection and external standard method quantification. It has been achieved relative standard deviations about 5% and detection limits of 80 ng/cartridge for formaldehyde, acetaldehyde and acetone+acroleine. Three different types of samples (rural, urban, petrol emission) were succesfully analyzed .

INDICE DE MATERIAS

	Pág.
1 - INTRODUCCION.....	1
2 - EXPERIMENTAL.....	3
2.1 - Aparatos y reactivos.....	3
2.2 - Procedimiento.....	4
3 - RESULTADOS Y DISCUSION.....	5
3.1 - Separación de las dinitrofenilhidrazonas por HPLC.....	5
3.2 - Análisis de muestras ambientales.....	6
4 - REFERENCIAS.....	9
5 - TABLAS Y FIGURAS.....	10

1 - INTRODUCCION

El interés por el análisis químico de los compuestos carbonílicos en la atmósfera se debe a que están relacionados con procesos de fotooxidación de sustancias orgánicas; así, después del NO_2 , son los compuestos más fácilmente fotolizados y, en presencia de NO_x son precursores de O_3 y otros oxidantes como peroxiacilnitratos y peróxidos. Además, los aldehídos son considerados tóxicos, habiéndose relacionado el formaldehído y la acroleína con posibles efectos cancerígenos; no obstante, la mayor toxicidad la presentan ciertos derivados formados a partir de ellos, entre los que destacan los peroxiacilnitratos.

Están considerados como compuestos secundarios en la atmósfera, debido a que su principal fuente de emisión proviene de la fotooxidación de sustancias orgánicas. En relación a ello, P. Carlier y col. (1) han publicado una revisión sobre los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera y en los que están involucrados.

En cuanto a su determinación analítica, normalmente se realiza mediante técnicas espectroscópicas, como infrarrojo con transformada de Fourier, espectrofotométricas, como absorción diferencial en el UV cercano, y cromatográficas (HPLC y CG). Los métodos cromatográficos son los más utilizados y para su aplicación en la determinación de estos compuestos en aire requieren un muestreo previo mediante borboteadores o adsorbentes, mientras que los espectroscópicos y espectrofotométricos permiten realizar las medidas in situ, sin muestreo previo. Los

métodos con borboteadores utilizan como reactivos de derivatización bisulfito, ácido cromotrópico, metilbenzotiazolona, 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNPH), siendo éste último el más utilizado; suelen ser complicados y laboriosos por su mantenimiento y por el tiempo que requieren para colocar, transportar y almacenar los reactivos y las muestras, cuando se trabaja en medidas en el campo.

Estos inconvenientes no los presentan los métodos que utilizan adsorbentes, por ser más simples, fáciles de usar y transportar; sin embargo, también conllevan otras desventajas como su preparación, presentan blancos con contaminaciones y tienen bajas sensibilidades.

Se han realizado estudios comparativos en los que se utilizan determinados cartuchos rellenos con pequeñas bolas de vidrio impregnadas con reactivo de 2,4-DNPH en solución ácida y microborboteadores conteniendo soluciones ácidas de 2,4-DNPH; los resultados obtenidos no muestran diferencias acusadas en cuanto a sus eficiencias de recolección, pero sí indican la influencia de la humedad del aire cuando se utilizan los cartuchos citados para determinados compuestos carbonilos (2 y 3).

En general, los muestreos mediante cartuchos rellenos de diferentes adsorbentes son los métodos más estudiados y aplicados en los últimos años. No obstante, existen trabajos realizados con microborboteadores como el de D. Grosjean (4) para estudiar el aire en los Angeles, en el que se emplean con reactivo 2,4-DNPH

en solución clorhídrica; asimismo, G.A. Rutten y col. (5) para el estudio de la concentración de aldehídos en gases emitidos por vehículos, eligen los borboteadores como muestreadores porque requieren menor preparación, menor manipulación y riesgo de contaminaciones de los reactivos y porque las medidas tienen lugar en el interior de celdas de ensayo.

El tipo de adsorbente incluido en el relleno de los cartuchos ha sido ampliamente estudiado, encontrándose entre otros los de sílica-gel (6, 7 y 8), amberlita XAD-2 (9), C-18 (10 y 11), florisil (12).

La puesta a punto del método analítico que se presenta, ha sido necesaria debido a la participación de nuestro laboratorio en el proyecto B.E.M.A. (Biogenic Emissions of the Mediterranean Area), en el que se consideró de gran interés el control analítico sobre las emisiones de origen biogénico para este tipo de compuestos; para llevarlo a cabo, se han utilizado para el muestreo cartuchos Sep-pak (Waters) rellenos de sílica gel impregnados con 2,4-DNPH.

2 - EXPERIMENTAL

2.1 - Aparatos y reactivos

Las medidas cromatográficas se realizaron utilizando un cromatógrafo de líquidos Waters con las bombas modelo 590 y 510, sistema de inyección modelo U6K y detector de longitud de onda variable UV/visible modelo 490. Se utilizó una columna de compresión radial Waters de C18 y sistema de control de bombas

y registro Digital Professional 380.

La puesta a punto del método se llevó a cabo mediante una disolución patrón en acetonitrilo (AccuStandard) que contenía los derivados dinitrofenilhidrazonas de acetona, acroleína, benzaldehído, butiraldehído y propionaldehído en concentraciones de 500 $\mu\text{g/mL}$, formaldehído en concentración de 1500 $\mu\text{g/mL}$ y acetaldehído con 1000 $\mu\text{g/mL}$. Los disolventes utilizados fueron acetonitrilo grado HPLC (Fluka) y agua destilada obtenida mediante sistema Milli-Q Millipore; estos disolventes utilizados como fase móvil fueron previamente desgasificados por filtración a vacío.

Todas las diluciones necesarias se realizaron con acetonitrilo de la calidad señalada anteriormente y las disoluciones preparadas se mantuvieron a 4 grados centígrados en la oscuridad.

2.2 - Procedimiento

Las muestras de aire se recogieron utilizando una bomba de vacío, conectando el cartucho a ésta mediante un tubo flexible de teflón de unos 20 cm. y ajustando el flujo a 1.0 L/min. El tiempo de muestreo osciló entre 10 y 30 minutos, según la concentración esperada de los compuestos de interés.

Realizado el muestreo los cartuchos fueron encapsulados y envueltos en papel de aluminio bajo refrigeración hasta su análisis que se efectuó en un tiempo inferior a 48 horas.

La elución se llevó a cabo con 3 mL de acetonitrilo utilizando una jeringa Hamilton de 10 mL y en sentido inverso al de la toma de muestra; el eluato se enrasó hasta 5 mL en un matraz con acetonitrilo. El análisis de cada muestra fue inmediato tras su preparación, dada la inestabilidad de las disoluciones eluidas.

3 - RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 - Separación de las dinitrofenilhidrazonas por HPLC

Se seleccionaron como condiciones óptimas de medida la detección en 365 nm, flujo de 1,0 mL/min. y aplicando un gradiente desde una mezcla inicial de 60% acetonitrilo/40% agua, aumentando a partir de los primeros 6 minutos en un 10% la proporción de acetonitrilo cada 2 minutos, hasta 90% acetonitrilo/10% agua. El volumen de inyección fue 20 μ L.

La figura 1 muestra un cromatograma típico obtenido a partir del análisis de una disolución patrón que contenía los 7 derivados DNPH-carbonilos en concentraciones aproximadas de 1 μ g/mL (tabla 1) y utilizando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo y agua destilada.

No se consigue la total separación de los picos correspondientes a la acroleína y acetona, para ello se tendría que utilizar una fase móvil de gradiente ternario añadiendo tetrahidrofurano.

La cuantificación se llevó a cabo por el método de estándar externo, obteniéndose las curvas de calibrado mostradas en la figura 2 y deducidas tras el análisis de 4 disoluciones, preparadas por dilución a partir de la que contenía las 7 dinitrofenilhidrazonas y en un rango de concentración de 50 ng/mL a 1500 ng/mL.

La reproducibilidad se estudió a partir de 6 inyecciones de la mezcla patrón en concentración 400 ng/mL, obteniéndose desviaciones relativas alrededor del 5% (tabla 2).

El límite de detección para muestras de aire se determinó considerando el contenido de hidrazona en un cartucho sin cargar de muestra (cartucho blanco) más 3 veces la desviación típica de 5 réplicas de dicha disolución blanco; se encontraron valores aproximados de 80 ng/cartucho para los tres carbonilos más representativos (tabla 2).

3.2 - Análisis de muestras ambientales

Considerando la gran facilidad de contaminación de las muestras durante su preparación, conviene controlar ciertos parámetros que inciden directamente como la calidad y estado del eluyente, los niveles de concentración de compuestos carbonilos en el aire del laboratorio (sobre todo de acetona), limpieza del material a utilizar, etc.

No obstante, la elución de cartuchos sin cargar muestra origina cromatogramas con ciertos niveles de concentración de

formaldehído, acetaldehído y acetona, como se muestra en la figura 3.

Para evaluar la eficiencia del método se seleccionaron 3 puntos de muestreo con diferentes niveles de concentración de carbonilos: una zona residencial en verano y con poco tráfico rodado, otra zona rural alejada de cualquier casco urbano y, por último, la salida directa del tubo de escape de un vehículo de gasolina sin plomo. En la figura 4, se dan cromatogramas representativos del análisis de estas muestras y en la tabla 3 se recogen los resultados obtenidos.

* Zona residencial

Se recogieron 3 muestras el 2, 3 y 4 de agosto a la entrada principal del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas durante 30 minutos a un flujo de 1.0 L/min. Los compuestos encontrados a partir de los análisis cromatográficos fueron formaldehído, acetaldehído, acetona+acroleína y butiraldehído (tabla 3), encontrándose el formaldehído en mayor concentración.

La principal fuente de emisión antropogénica de aldehídos son los automóviles, siendo los niveles de formaldehído más elevados en ambiente urbano (4).

Los valores encontrados para estos compuestos, así como la mayor proporción de formaldehído respecto al resto de compuestos carbonilos están de acuerdo con otros datos en la bibliografía (4,11).

* Zona rural

El muestreo se efectuó durante el 6 y 7 de agosto en un pueblo de la Sierra norte de Madrid recogiendo un volumen de aire de 30 L. En la tabla 3 se observan menores niveles de concentración de formaldehído comparando con las anteriores muestras, manteniéndose el resto de carbonilos en el mismo orden de concentración.

* Salida directa de un tubo de escape

Durante 8 minutos se tomó una muestra a la salida directa del tubo de escape de un coche de gasolina sin plomo; en general, se da un aumento de concentración en todos los compuestos carbonilos determinados respecto de las muestras anteriores.

D. Grosjean (4), señala las mayores proporciones de acetaldehído respecto al formaldehído encontradas en emisiones de automóviles equipados con catalizador frente a los que no poseen catalizador, lo cual concuerda con los resultados obtenidos.

Se adjuntan también ciertos datos procedentes de la campaña de muestreo del proyecto B.E.M.A., realizada en mayo del presente año y en una zona próxima a Roma, con una vegetación característica del área mediterránea; el perfil de concentraciones mostrado en la figura 5 corresponde a las medidas analíticas realizadas en una cubeta que encerraba algunas ramas de un pino.

4 - REFERENCIAS

- 1 - P. Carlier, H. Hannachi and G. Mouvier. Atmospheric Environment. 20, 11 (1986) 2079.
- 2 - K. Fung and D. Grosjean. Anal. Chem. 53 (1981) 168.
- 3 - K. Fung and D. Grosjean. Anal. Chem. 54 (1982) 1221.
- 4 - D. Grosjean. Environ. Sci. Technol. 16 (1982) 254.
- 5 - G.A. Rutten, C.W. Burtner, H. Visser and J.A. Rijks. Chromatographia. 26 (1988) 274.
- 6 - R.K. Beasley, C.E. Hoffmann, M.L. Rueppel and J.W. Worley. Anal. Chem. 52 (1980) 1110.
- 7 - J.R. Guenier et al. Chromatographia. 18, 3 (1984) 137.
- 8 - J. Slemr. Fresenius J. Anal. Chem. 340 (1991) 672.
- 9 - K. Anderson et al. Scand J. Work Environ. Health. 7 (1981) 282.
- 10 - K. Kuwata et al. Anal. Chem. 55 (1983) 2013.
- 11 - D. Grosjean, A.H. Miguel and T.M. Tavares. Atmospheric Environment. 24B, 1 (1990) 101.
- 12 - F. Lipari and S.J. Swarin. Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 70.

t_r (min)	DERIVADO	CONCENTRACION ($\mu\text{g/mL}$)
6.03	DNPH-Formaldehído	1.5
7.47	DNPH-Acetaldehído	1.0
9.50	DNPH-Acetona+acroleína	1.0
10.47	DNPH-Propionaldehído	0.5
13.10	DNPH-Butiraldehído	0.5
13.97	DNPH-Benzaldehído	0.5

TABLA 1 - Tiempos de retención y concentraciones correspondientes a las dinitrofenilhidrazonas de la disolución patrón utilizada durante la puesta a punto del método.

	Formaldehído	Acetaldehído	Acetona+ acroleína
Concentración en cartucho blanco (ng/cartucho)	67	59	63
Desviación típica (ng/cartucho)	4.2	7.3	3.0
Límite detección 3s (ng/cartucho)	80	81	72
Reproducibilidad (%)	5.4	4.4	6.8

TABLA 2 - Reproducibilidad y límites de detección de los 3 carbonilos más representativos.

	Zona residencial	Zona rural	Salida directa de un tubo de escape
Formaldehído	15	0.54	2.0
Acetaldehído	5.4	4.4	16
Acetona	9.4	4.4	12
Propionaldehído	N.D	N.D.	3.4
Butiraldehído	8.1	8.9	11
Benzaldehído	N.D.	N.D.	9.0

TABLA 3 - Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidas a partir del análisis de las muestras recogidas.

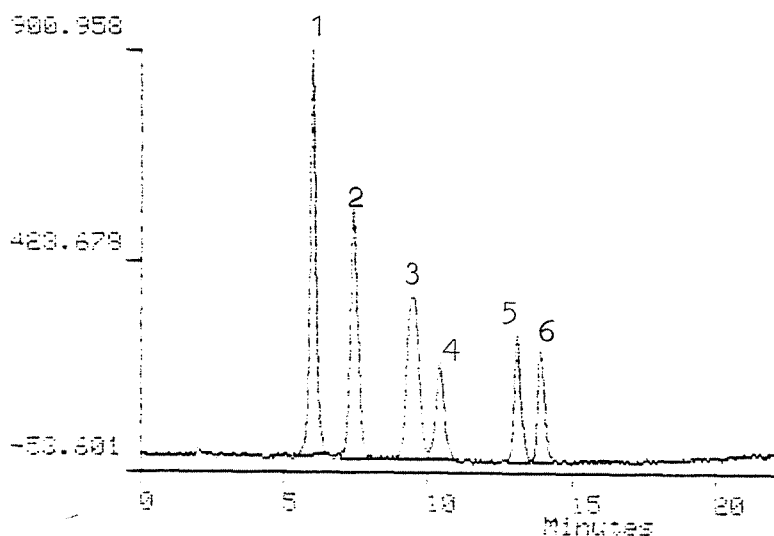


FIGURA 1 - Separación cromatográfica de los compuestos carbonilos presentes en la disolución patrón, (1) Formaldehído, (2) Acetaldehído, (3) Acetona+acroleína, (4) Propionaldehído, (5) Butiraldehído, (6) Benzaldehído.

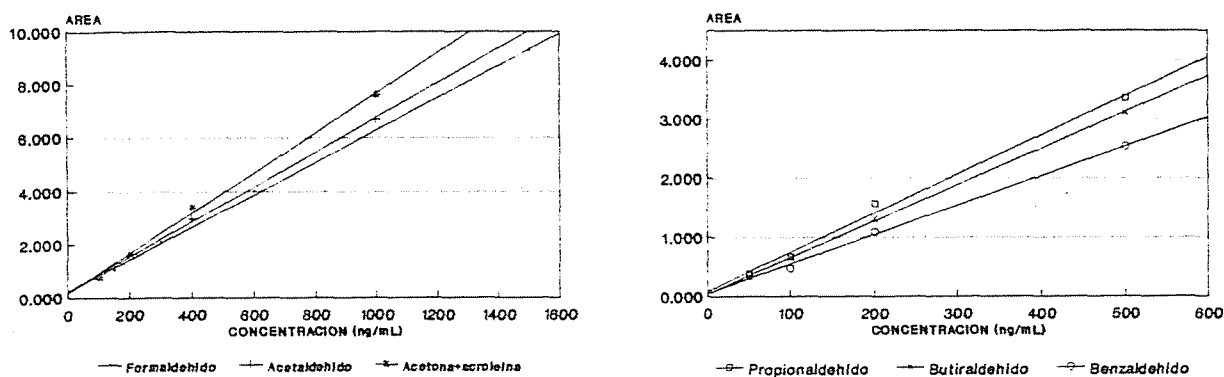


FIGURA 2 - Curvas de calibrado.

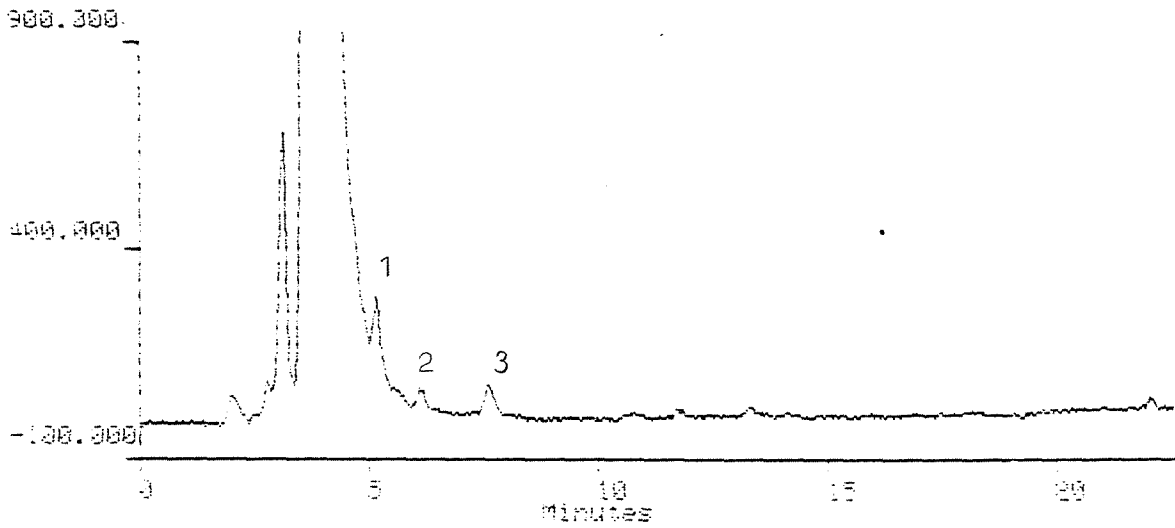


FIGURA 3 - Cromatograma correspondiente al análisis del eluato de un cartucho blanco.

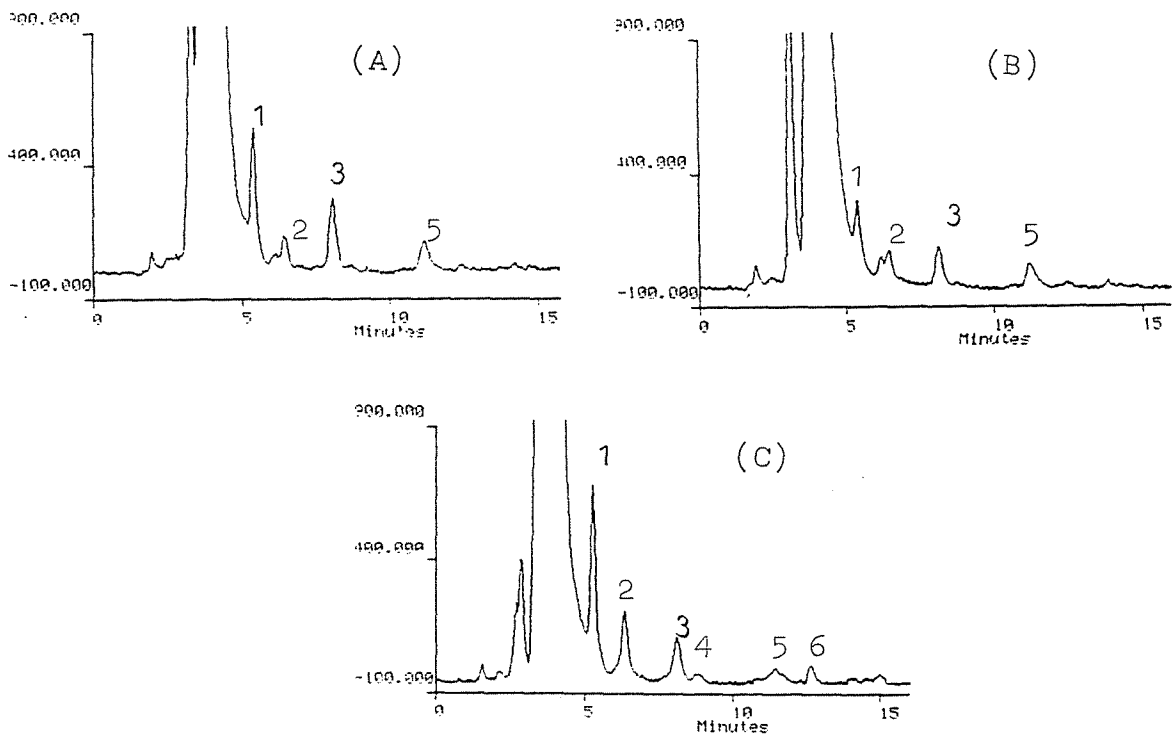


FIGURA 4 - Cromatogramas de las muestras tomadas en (A) zona residencial, (B) zona rural y (C) salida directa del tubo de escape de un automóvil de gasolina sin plomo.

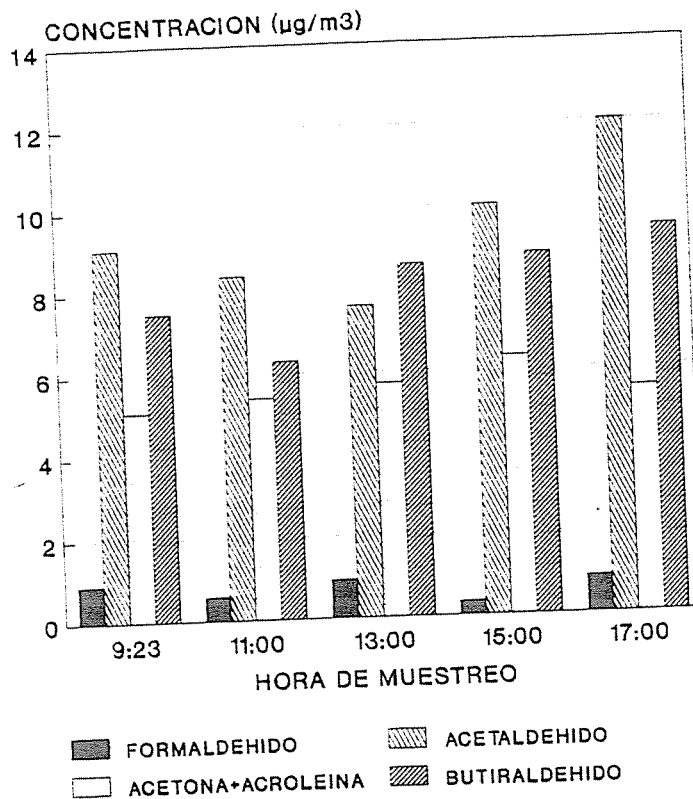


FIGURA 5 - Niveles de concentración deducidos a partir de los análisis correspondientes a las muestras recogidas sobre las ramas de un pino.

