

## DESENVOLUPAMENT DE TÈCNiques ANALÍTIQUES PER A LA DETERMINACIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS EN SÒLS I SEDIMENTS

I. Fernández, R. Alzaga i J. M. Bayona<sup>1</sup>

### RESUM

En aquest treball es presenten diferents estratègies desenvolupades per a l'extracció fluida supercrítica i la determinació de contaminants orgànics (hidrocarburs alifàtics i aromàtics, organoclorats) en sòls i sediments. Així, l'aplicació d'un disseny experimental híbrid ha resultat extremadament útil pel que fa a l'optimització de les variables d'extracció (pressió i temperatura). Per altra banda, hem investigat l'aplicació de diferents modificadors del diòxid de carboni per efectuar extraccions quantitatives de diferents agents fitosanitaris del sòl. El resultat més rellevant pel que fa al rendiment d'extracció és la gran selectivitat dels modificadors orgànics avaluats. En aquest sentit, es pot estimar el tipus d'interacció prevalent entre el contaminant i la matriu, ja que l'extracció ve controlada per un mecanisme de desplaçament, i és necessària una similitud entre les propietats del contaminant i les del modificador. Aquesta hipòtesi de treball s'il·lustrarà amb l'extracció de l'atrazina i el pirimi-

carb de sòls contaminats per activitats agrícoles.

PARAULES CLAU: sòls contaminats, contaminants orgànics prioritari, extracció fluida supercrítica, optimització multivariant, validació de les metodologies analítiques.

### RESUMEN

En el trabajo realizado se presentan las diferentes estrategias desarrolladas para la extracción fluida supercrítica (SFE) y la determinación de contaminantes orgánicos (hidrocarburos alifáticos y aromáticos, organoclorados) en suelos y sedimentos. La aplicación de un diseño experimental híbrido ha resultado ser extremadamente útil por lo que respecta a la optimización de las variables de extracción (presión y temperatura). Por otro lado, se ha investigado la aplicación de diferentes modificadores del dióxido de carbono para efectuar extracciones cuantitativas de diferentes agentes fitosanitarios del suelo. El resultado más relevante, por lo que respecta al rendimiento de extracción, es la gran selectividad de los modificadores orgánicos evaluados. En

1. Departament de Química Ambiental. CID-CSIC. c/ Jordi Girona, 18-26. 08034 Barcelona. Tel. 4006100. Fax 2045904.

este sentido, se puede estimar el tipo de interacción prevalente entre el contaminante y la matriz, debido a que la extracción viene controlada por un mecanismo de desplazamiento, y es necesaria una similitud entre las propiedades físico-químicas del contaminante y del modificador. Esta hipótesis de trabajo, se ilustrará con la extracción de la atrazina y el pirimicarb de suelos contaminados por actividades agrícolas.

**PALABRAS CLAVE:** suelos contaminados, contaminantes orgánicos prioritarios, extracción fluida supercrítica, optimización multivariante, validación de las metodologías analíticas.

#### **ABSTRACT**

This study presents different strategies developed for the extraction of supercritical fluid and the identification of organic pollutants (aliphatic and aromatic hydrocarbons, organo-chlorate compounds) from soils and sediments. The application of an experimental design with multi-linear regression has proved to be a powerful method for optimising the extraction variables (pressure and temperature). Therefore, different carbon dioxide modifiers have been evaluated in order to achieve an efficient extraction of agricultural chemicals from contaminated soils. The most important result for the recovery study is the high selectivity of the modifiers tested. In this sense, this selectivity could be a tool for estimating the prevalent interaction between soil and analyte, given that the extraction mechanism is based on displacement from the matrix provided for the modifier, which com-

petes for the same active points of the analyte. Therefore, it is necessary to have similar physical-chemical properties between the contaminant and the modifier. The extraction of atrazine and pirimicarb from contaminated soil would illustrate this hypothesis.

**KEY WORDS:** contaminated soils, priority pollutants, supercritical fluid extraction, multivariate optimisation, validation of analytical methodologies.

### **1. INTRODUCCIÓ**

Durant molt de temps, el Soxhlet o la sonicació han estat les tècniques d'extracció més utilitzades per contaminants orgànics semivolàtils (PAHs, PCBs, pesticides...) de sòls i sediments.

La necessitat de tècniques més eficients i econòmiques ha generat un considerable interès en l'extracció fluida supercrítica (SFE) com a tècnica alternativa als mètodes convencionals per tota una sèrie d'avantatges: i) velocitats d'extracció superiors, ii) reducció de la quantitat de dissolvents, iii) viable per a l'extracció de compostos termolàbils, iv) selectivitat potencial en l'extracció en funció de la densitat del fluid, v) reducció del cost, vi) eliminació dels passos de concentració dels analits, vii) acoblament fàcil a tècniques cromatogràfiques (GC, SFC, TLC, HPLC).

#### **1.1. Propietats fluids supercrítics**

L'interès en aquest estat de la matèria rau en llurs característiques físico-químiques, les quals són intermèdies

**TAULA I.** Ordre de magnitud de la densitat ( $\rho$ ) de la viscositat ( $\eta$ ) i del coeficient d'autodifusió ( $D$ ) per als gasos, líquids i fluids supercrítics ( $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

Estat del fluid	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\eta$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	$D$ ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
<b>Gasós</b> (1 atm, 15-30 °C)	$(0,6-2)\cdot 10^{-3}$	$(1-3)\cdot 10^{-5}$	$(0,1-0,4)\cdot 10^{-4}$
<b>Supercrític</b> Tc, Pc	0,2-0,5	$(1-3)\cdot 10^{-3}$	$0,7\cdot 10^{-7}$
Tc, 4Pc	0,4-0,9	$(3-9)\cdot 10^{-3}$	$0,1\cdot 10^{-7}$
<b>Líquid</b> (1 atm, 15-30 °C)	0,6-1,6	$(0,2-3)\cdot 10^{-3}$	$(0,2-2)\cdot 10^{-9}$

entre les dels líquids i les dels gasos (taula I).

Com es pot apreciar a la taula I, respecte a les seves propietats cinètiques, aquests fluids tenen viscositats de cinc a deu vegades menors que les dels líquids, fet que produeix coeficients de difusió elevats. La difusibilitat del fluid disminueix en augmentar la pressió, i augmenta amb la temperatura. Des del punt de vista termodinàmic, els fluids supercrítics presenten densitats de cent a mil vegades superiors a les dels gasos, la qual cosa es tradueix en poders solvatants propers als dels líquids. Cal dir que la densitat d'aquests fluids es relaciona directament amb la pressió i la temperatura. Prendrem en consideració que el poder solvatant dels fluids es mesura amb el paràmetre de solubilitat de Hilderbrand ( $\delta$ ), el qual es pot representar per la següent correlació empírica (Giddings *et al.*, 1968):

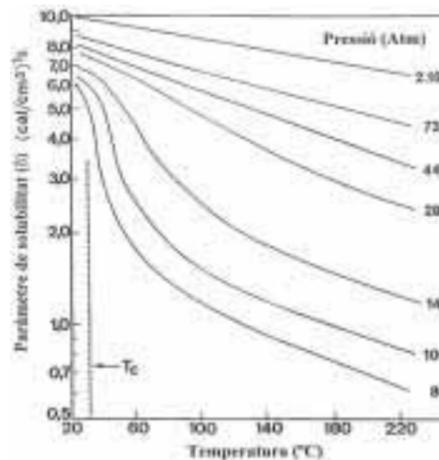
$$\delta = 1,25 \text{ Pc}^{1/2} (\rho/\rho_l)$$

on  $Pc$  és la pressió crítica del fluid,  $\rho$  és la densitat del fluid supercrític i  $\rho_l$  és la densitat del fluid en estat líquid; podem variar la força solvatant del fluid fàcil-

ment mitjançant la variació de la pressió i la temperatura (figura 1).

Així doncs, les propietats dels fluids supercrítics, és a dir, difusivitats i viscositats properes a les dels gasos, tensió superficial nul·la i densitats pròximes a les dels líquids combinades amb un poder solvatant, depenent de la pressió i la temperatura, han provocat la ràpida expansió d'aquests fluids en els últims

**FIG. 1.** Variació del paràmetre de solubilitat en funció de la temperatura i pressió



anys en la química analítica (Bayona, 1994).

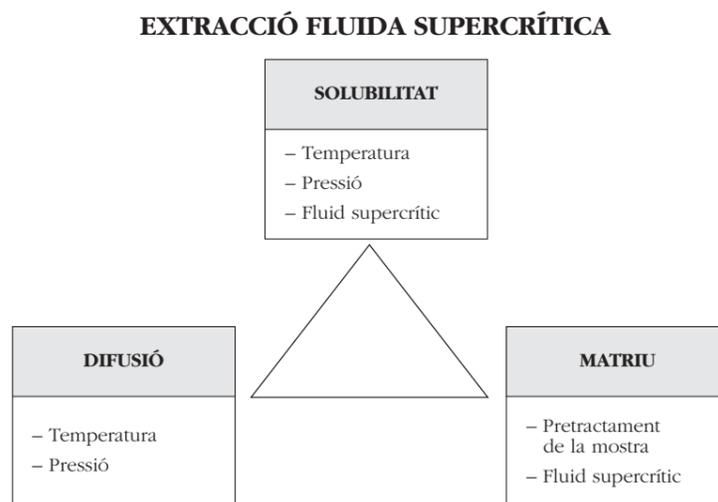
### 1.2. Extracció amb fluids supercrítics

A l'hora d'abordar un procés d'extracció amb fluids supercrítics (SFE) podríem dividir el procés global en dos processos clarament diferenciats que podríem anomenar *procés de desorció* i *procés d'el·lució*. En el primer procés l'analit ha de passar de la matriu de la mostra al fluid supercrític i vindria controlat principalment per les interaccions fisicoquímiques entre l'analit, la matriu i el fluid supercrític. El primer procés depèn de la solubilitat de l'analit en el SF, de les interaccions matriu-analit i de les limitacions cinètiques (figura 2). Pel que fa al segon procés

l'analit ha de ser transferit de la cel·la d'extracció al sistema de recollida de la mostra.

El primer requisit que ha de complir l'analit és que tingui suficient solubilitat en el fluid extractor. El fluid més utilitzat en la SFE és el diòxid de carboni, gràcies, principalment, a les seves constants crítiques relativament baixes (31,1 °C i 72,8 bar). Altres avantatges d'aquest fluid són la possibilitat d'obtenir-lo d'elevada puresa a un cost relativament baix, i el fet d'ésser, a més, inert i no tòxic. En el cas que l'analit sigui moderadament polar, aquest no serà prou soluble en el diòxid de carboni, el qual és apolar. Llavors es pot utilitzar un altre fluid supercrític o, més habitualment, un modificador (metanol, acetona...) que pugui augmentar significativament la solubilitat de l'ana-

**FIG. 2.** Interrelació entre els factors que controlen l'extracció quantitativa de contaminants en mostres ambientals



lit en el solvent. Un altre efecte que pot tenir el modificador és la competència amb l'analit pels llocs actius de la matriu. Alguns dels requisits que han de complir les substàncies utilitzades com a modificadors són: i) que siguin miscibles amb el fluid extractant, ii) no tòxics, iii) no corrosius, iv) acceptables per al medi ambient. Una altra alternativa d'augmentar l'extractabilitat del solut és derivatitzant-lo, de manera que els derivats siguin menys polars i, per tant, presentin una solubilitat més alta en el solvent supercrític.

Respecte a la matriu, aquesta pot tenir un efecte important en el procés d'extracció. És important tenir en compte les possibles interaccions de l'analit amb la matriu, les diferents substàncies extractables de la matriu, la humitat o la porositat de la matriu.

Respecte al sistema de recollida de la mostra, podríem diferenciar dos modes d'operació en la SFE. Aquest pot ser «fora línia» (*off-line*), en què es recull l'extracte, o bé pot ser «en línia» (*on-line*), és a dir, acoblat amb tècniques de separació i quantificació. L'acoblament en línia es pot realitzar amb matrius relativament simples i quan no hi hagi substàncies que interfereixen en la determinació dels compostos d'interès. En aquest sistema es redueix la manipulació de la mostra, evitant-ne així possibles contaminacions, i incrementant la precisió i exactitud del mètode.

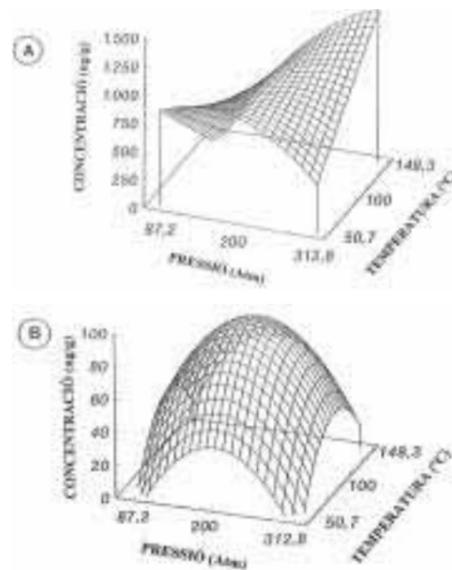
Tot i això, l'aproximació «fora línia» és la més emprada. En aquesta, l'extracte és recollit aïlladament per tal de realitzar el tractament anàlogament al que

s'ha obtingut amb qualsevol dels mètodes convencionals. A fi i efecte de recollir l'extracte, es fa passar el flux de sortida del restrictor a través d'un solvent orgànic on els analits queden retinguts i el fluid s'evapora. Un altre mètode alternatiu és atrapar l'extracte en un adsorbent sòlid (sílice,  $C_{18}$ ) i després fer una el·lució amb un solvent per recollir l'extracte.

Si bé hi ha nombroses variables que poden afectar els rendiments d'extracció, les més significatives són la pressió, la temperatura, el fluid extractor i el modificador. Així doncs, és necessari aplicar una estratègia que simplifiqui el procés d'optimització del mètode. Bàsicament, hi ha tres enfocaments: un és fer una optimització seqüencial de les variables, el segon és fer una optimització estadística utilitzant tècniques de dissenys d'experiments, i l'altre és deduir les condicions d'extracció a partir de les dades fisicoquímiques (solubilitat) dels soluts que s'han d'extreure. Malgrat això, a causa de la complexitat de l'extracció de contaminants orgànics de matrius ambientals, el segon mètode és el més satisfactori, ja que ens permet fer l'optimització tenint en compte moltes variables amb un nombre reduït d'experiments.

A continuació es descriuen diferents aplicacions que hem desenvolupat per la determinació de contaminants prioritars del tipus bifenils policlorats (PCBs), hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), carbamats i s-triazines en sòls i sediments contaminats.

**FIG. 3.** Superfícies de resposta de la recuperació de: A) PCBs (suma dels congèneres IUPAC n. 101, 153, 138 i 180) i B) PAHs ( $\Sigma$  m/z: 184, 178, 192, 198, 202, 206, 234, 228, 252, 276 i 278) en funció de la variació de la pressió i la temperatura. Les superfícies de resposta foren obtingudes mitjançant un disseny experimental híbrid. L'ajust de les superfícies es varen realitzar per mitjà d'una regressió multilíneal



## 2. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 2.1. Determinació de PAHs y PCBs en sediments

L'optimització de les variables d'extracció d'aquests contaminants en un sediment marí es va realitzar mitjançant un disseny factorial híbrid (Fernández *et al.*, 1996), tot considerant simultàniament la pressió i la temperatura. S'ava-

luà també la possibilitat d'extracció selectiva d'aquests compostos mitjançant un increment de la polaritat del fluid extractant (0-10 % v/v MeOH en CO<sub>2</sub>).

Pel que fa a l'extracció de PCBs, es va trobar que eren condicions òptimes 100 °C i 200 atm (figura 3A). Aquest fet ens indicaria que l'extracció dels PCBs depèn principalment de la solubilitat del fluid. Per contra, es va trobar que en l'extracció dels PAHs (figura 3B), el rendiment d'extracció augmenta amb la temperatura (50-150 °C) i la pressió (87-313 atm), fet que es pot atribuir a una interacció important dels PAHs amb la matriu de la mostra (Fernández *et al.*, 1996).

### 2.2. Determinació d'atrazina i els seus metabòlits en un sòl

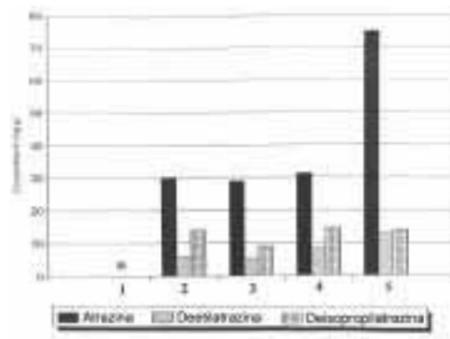
Com que les s-triazines són herbicides àmpliament utilitzats i tenen una estabilitat relativament elevada, es va intentar la quantificació de l'atrazina i els seus metabòlits en un sòl procedent del delta de l'Ebre (taula II) mitjançant la SFE i la comparació d'aquests resultats amb els obtinguts amb extracció Soxhlet.

Amb motiu d'obtenir resultats quan-

**TAULA II.** Composició i característiques del sòl

Sòl	
Argila	8 %
Llim	28 %
Sorra	64 %
Mat. orgànica	2,5 %
pH	7,5

**FIG. 4.** Estudi comparatiu de l'efecte de diferents modificadors orgànics addicionats al diòxid de carboni per a l'extracció de l'atrazina i els seus metabòlits (deetilatrazina i deisopropilatrazina) d'un sòl agrícola del delta de l'Ebre. L'extracció es realitzà a 150 °C i 340 atm. Els modificadors addicionats al diòxid de carboni foren: 1) absència modificadors, 2) acetona al 20 %, 3) trietilamina al 5 %, 4) trietilamina al 20 %, 5) metanol al 20 %. (\*): no detectat



titatius es va investigar l'eficàcia d'extracció de diferents tipus de modificadors amb propietats fisicoquímiques prou diferents. D'aquesta manera es podria caracteritzar el tipus d'interaccions entre l'analit i la matriu en funció del fluid extractor (figura 4).

Aquests resultats mostren que el metanol és el millor dels modificadors avaluats, encara que les recuperacions no són prou comparables amb les del Soxhlet, d'una manera especial per els metabòlits de l'atrazina. Tenint en compte que l'atrazina és una substància àcida ( $pK_a \approx 1,5$ ) es va avaluar com a modificador del diòxid de carboni MeOH - TFA

(metanol - trifluoroacètic) per veure si s'augmentava l'extracció dels analits i si era possible portar-la a terme a temperatures menys baixes. En aquestes condicions es va augmentar lleugerament la recuperació de l'atrazina i en més d'un 20% les dels seus metabòlits. Aquests resultats podrien indicar que l'extracció de l'atrazina es dona mitjançant un mecanisme de desplaçament pel fet que el modificador competeix amb l'analit pels mateixos llocs actius de la matriu.

La taula III mostra que l'extracció de l'atrazina de sòls mitjançant SFE és comparable amb l'extracció Soxhlet utilitzant MeOH-TFA com a modificador del  $CO_2$ . Pel que fa a llurs metabòlits, l'extracció amb SFE produeix resultats lleugerament superiors. La reproduïbilitat de la SFE és al mateix temps superior a la del Soxhlet, probablement per la necessitat d'aplicar una purificació prèvia a la determinació analítica quan s'utilitza el Soxhlet (Alzaga *et al.*, 1986).

### 2.3. Determinació de pirimicarb en un sòl

Les característiques del sòl investigat són les que es mostren a la taula IV.

**TAULA III.** Comparació dels procediments d'extracció per a la recuperació de l'atrazina i els seus metabòlits d'un sòl (Alzaga *et al.*, 1996)

	Atrazina (ng/g)	Deetilatrazina (ng/g)	Deisopropilatrazina (ng/g)
Soxhlet (MeOH)	71,0 ± 8,6	27,0 ± 3,2	18,0 ± 1,8
SFE <sup>a</sup>	75,0 ± 2,7	34,4 ± 1,9	22,8 ± 2,8

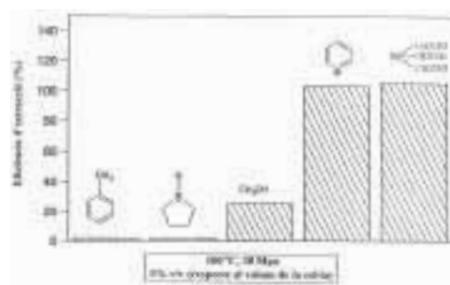
**TAULA IV.** Composició i característiques del sòl

Sòl	
Argila	31 %
Llim	57 %
Sorra	12 %
Mat. orgànica	3,3 %
pH	6,8

Es van intentar avaluar diferents fluids extractants amb motiu d'obtenir una recuperació quantitativa mitjançant SFE del pirimicarb i avaluar les possibles interaccions d'aquest pesticida polar amb el sòl.

La figura 5 mostra els resultats obtinguts utilitzant CO<sub>2</sub> pur i modificat. Com es pot veure, i encara que el pirimicarb sigui soluble amb diòxid de carboni pur, l'extracció del pirimicarb d'una matriu complexa com és un sòl és

**FIG. 5.** Estudi comparatiu de l'eficiència d'extracció SFE en relació al Soxhlet (100 %) de diferents modificadors orgànics addicionats al diòxid de carboni per a l'extracció de pirimicarb d'un sòl agrícola del delta de l'Ebre. Totes les extraccions foren realitzades a 100 °C, 30 MPa i el volum de modificador addicionat a la cel·la fou del 5 %



ineficient. L'addició de modificadors polars al CO<sub>2</sub> només millora lleugerament utilitzant MeOH com a modificador. Tanmateix, utilitzant diòxid de carboni modificat amb substàncies bàsiques, s'obtenen resultats comparables quantitativament amb els obtinguts mitjançant l'extracció Soxlet amb metanol (Alzaga *et al.*, 1995).

L'elevat rendiment d'extracció del pirimicarb (substància bàsica) obtinguda mitjançant modificadors bàsics al diòxid de carboni, podria suggerir que el mecanisme de competició específic de l'analit i el modificador pels llocs actius de la matriu (en aquest cas, punts actius àcids del sòl) és el factor prevalent que regeix el procés d'extracció.

Pel que fa a l'ús de solvents i temps d'extracció foren significativament reduïts amb la SFE en comparació amb l'extracció Soxhlet. També es va millorar la precisió del mètode analític de manera important.

### 3. CONCLUSIONS

L'extracció de contaminants orgànics d'un ampli rang de polaritat de sòls es pot dur a terme mitjançant CO<sub>2</sub> en presència de modificadors orgànics adients, i es poden obtenir rendiments d'extracció similars als del Soxhlet en un temps d'extracció molt inferior. La precisió dels mètodes analítics desenvolupats és igual o superior a la que s'obté mitjançant l'extracció amb mètodes convencionals, ja que la selectivitat del procés d'extracció fa que l'extracte orgànic es pugui analitzar sense cap tipus de purificació. Un altre

**TAULA V.** Propietats físiques dels modificadors utilitzats

Compost	pKa <sup>a</sup>	Moment dipolar <sup>b</sup> (Debye)	I Interacció <sup>c</sup>
Acetona	20	2,88	ID
Metanol	16	2,87	ID, HB
Trietilamina	11	0,66	ID, A-B, HB
Trifluoroacètic	0,6	2,30	ID, A-B, HB

a. Mesurat a 25 °C, excepte la trietilamina, que es va fer a 18 °C.

b. Mesurat en fase gas.

c. Possibles interaccions dels modificadors: ID: dipol induït, HB: ponts d'hidrogen i A-B: àcid-base.

avantatge important és la reducció substancial del volum de solvents orgànics en un factor de 10. Finalment, constatem que els dissenys experimentals factorials han resultat de gran utilitat per a l'optimització de les variables d'extracció.

## BIBLIOGRAFIA

- ALZAGA, R.; BAYONA, J. M.; BARCELÓ, D. (1995). «Use of supercritical fluid extraction for pirimicarb determination». *J. Agric. Food Chem.*, 43, p. 395-400.
- (1996). «Supercritical fluid extraction of incurred atrazine and its metabolites from soil». *J. High Resolut. Chromatogr.*, 19, p. 23-26
- BAYONA, J. M. (1994). «Aspectos Fundamentales y Aplicaciones de la Cromatografía Fluida Supercrítica (SFC)». A: LASERNA, J. J.; PÉREZ, D. *Temas Avanzados de Análisis Químico*. Málaga: Edinford.
- FERNÁNDEZ, I.; DACHS, J.; BAYONA, J. M. (1996). «Application of experimental design approach to the optimization of supercritical fluid extraction of PCBs and PAHs from sediment». *J. Chromatogr. A*, 719, p. 77-85.
- GIDDINGS, J. C.; MYERS, M. N.; KELLER, R. A. (1968). «High pressure GC of non volatile species». *Science*, 162, p. 67-73.