

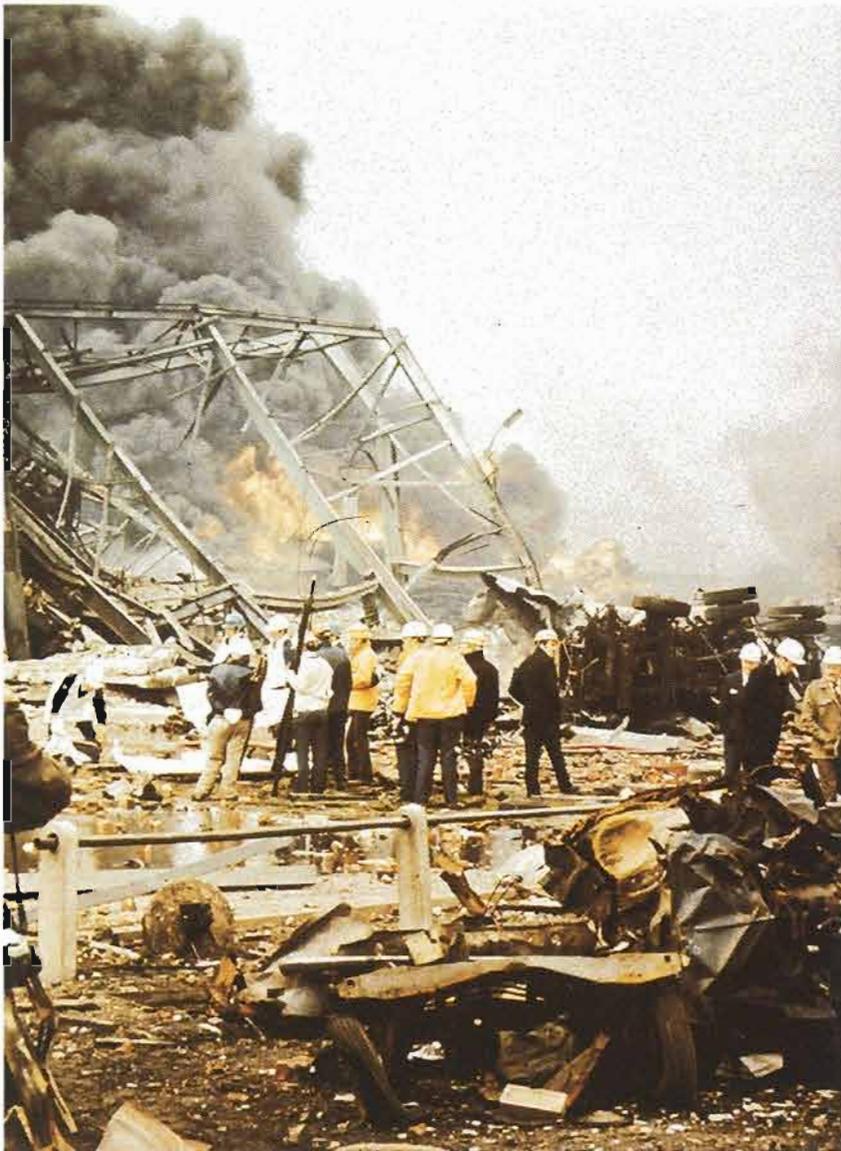


*Cromatógrafo de gases con dispositivo muestreador de espacio en cabeza.*

# Identificación de acelerantes en residuos de incendios

D. MANUEL ROMERO ALARCON

*Técnico del Centro de Higiene Ambiental, CEHAM, Instituto Tecnológico de Seguridad Mapfre, ITSEMAP. Licenciado en Ciencias Químicas.*



El progresivo incremento de incendios provocados, ha llevado durante los últimos dos decenios, al desarrollo de diversas técnicas de identificación de acelerantes en residuos de incendios; estas técnicas se han ido perfeccionando con el tiempo, de modo que en la actualidad se puede detectar intencionalidad en dichos siniestros con altos grados de sensibilidad y fiabilidad. Las diferentes técnicas de análisis van encaminadas, como es lógico, a la simple identificación cualitativa de algunos compuestos, cuya presencia en los residuos pueda indicar la existencia de algún tipo de acelerante en el siniestro.

Aunque los compuestos que se pueden considerar como acelerantes son numerosos, se suelen considerar como más habituales los alcoholes, los combustibles procedentes del petróleo (gasolina, gas-oil, queroseno, etc.), esencia de trementina o aguarrás, cetonas, etc. Los numerosos trabajos publicados sobre este tema eligen como patrones la gasolina, el gasoil y la esencia de trementina y a ellos nos referiremos en el presente trabajo. Figs. 1, 2 y 3.

El trabajo analítico debe comenzar por el planteamiento de una situación lo más cercana posible a la real. Así, en primer lugar, deben elegirse unos patrones adecuados que sirvan para definir la composición normal de un acelerante. No obstante, la combustión de materiales y acelerantes produce una serie de modificaciones sobre el patrón teórico. Hay que considerar que al calentar estas mezclas líquidas se produce una volatilización diferencial que hace desaparecer numerosos compuestos y que esta desaparición es proporcional a la volatilidad de los componentes. Fig. 4.

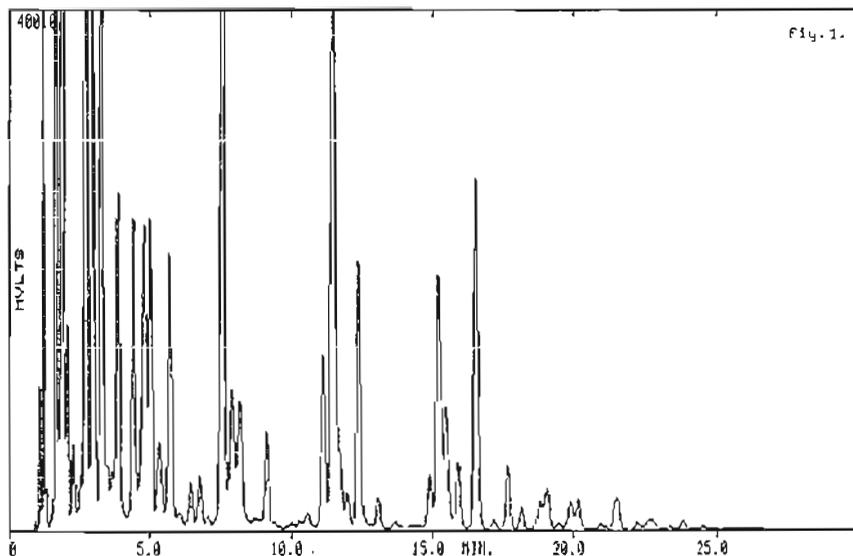


Fig. 1: Gasolina 96 N.O. Condiciones: T<sup>a</sup>, 50-170° C. 1 min. a 50° C. Incremento de temperatura: 4° C/min. T<sup>a</sup> Inyector: 250° C. T<sup>a</sup> Detector: 270° C. T<sup>a</sup> Muestra: 90° C. Tiempo Presurización: 4 min.

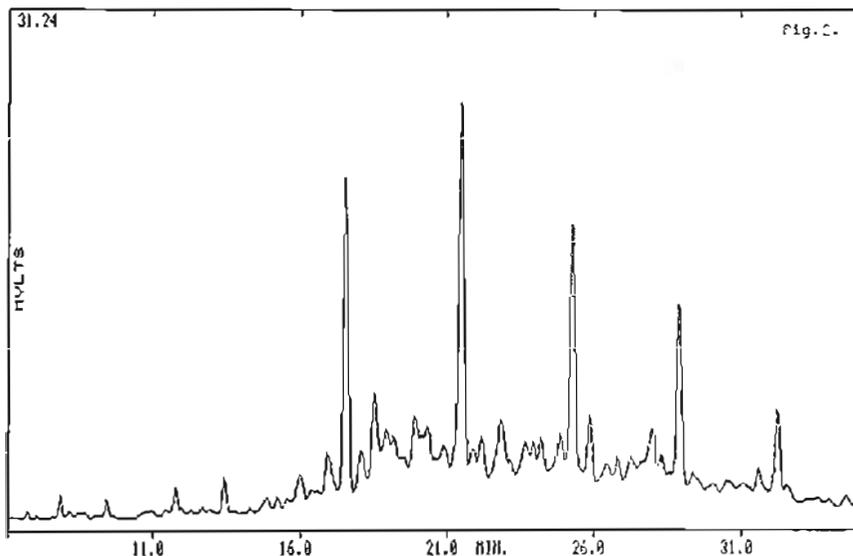


Fig. 2.: Gasóleo B. Condiciones: T<sup>a</sup>, 50-200° C. 1 min. a 50° C. Incremento de Temperatura: 4° C/min. T<sup>a</sup> Inyector: 250° C. T<sup>a</sup> Detector: 270° C. T<sup>a</sup> muestra: 120° C. Tiempo Presurización: 4 min.

En segundo lugar debe tenerse en cuenta que en los materiales que han sufrido el incendio es posible la existencia de sustancias que, siendo constituyentes normales del material, pueden ser comunes a constituyentes del acelerante o, por sus características, interferir en la determinación de aquél.

Una publicación sobre posibles interferencias de los componentes de los materiales combustionados (1), revela que los picos que aparecen en los cromatogramas de destilados de alfombras carbonizadas, forros, madera, baldosas con material adhesivo y

materiales de techado son fácilmente distinguibles de los de gasolina, queroseno, fuel-oil y combustible para aviones. También son distinguibles sus características físicas: olor, color y densidad.

Ahora bien, la identificación de acelerantes va a ser más o menos costosa dependiendo del material quemado. Se ha demostrado que es más fácil identificar un acelerante cuando éste actúa sobre madera de pino o material de alfombras y, en cambio, resulta más dificultoso cuando la madera es de abeto, requiriéndose mayores tiempos

*El progresivo incremento de los incendios provocados, ha llevado durante los últimos dos decenios, al desarrollo de diversas técnicas de identificación de acelerantes en residuos de incendios; estas técnicas se han ido perfeccionando con el tiempo, de modo que en la actualidad se puede detectar intencionalidad en dichos siniestros con altos grados de sensibilidad y fiabilidad.*

de destilación (2). Esto es debido a la mayor cantidad de calor desprendida por este material que volatiliza más fácilmente los componentes del acelerante (2). En la referencia citada anteriormente se recogen tablas y cromatogramas de estos estudios que pueden tenerse en cuenta a la hora de elaborar un blanco adecuado. No obstante, el blanco más apropiado quizá sea una muestra recogida en el lugar del incendio en el que se tenga la certeza de que no existen acelerantes. Esto es realmente complicado y a veces es preferible fabricar un blanco sintético a base de diferentes materiales que pudieran existir en el lugar del incendio. Fig. 5.

Las gasolinas, en general, se componen de más de 100 sustancias que comprenden desde los alcanos más ligeros C<sub>5</sub> hasta los de tipo medio C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>, así como diferentes tipos de compuestos aromáticos que van desde el benceno y sus derivados alquilados hasta compuestos polinucleares que se encuentran en menor proporción.

Los combustibles pesados, como el gas-oil, presentan sus componentes mayoritarios entre las parafinas de C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub>.

La esencia de trementina presenta una composición más simple con dos compuestos mayoritarios (pinenos) de tipo C<sub>10</sub>.

El análisis de residuos plantea el reto de obtener un analito apropiado para su inyección en el cromatógrafo, pues es ésta la técnica universalmente

*Al igual que sucede en los estudios de contaminación ambiental, higiene industrial, etcétera, es decir, todas aquellas materias en que se requiere una toma de muestras en el foco del problema, ésta es de la máxima importancia y debe ser realizada por personas expertas en la toma de muestras. "Por muy sensible y fiable que sea una técnica analítica, no nos proporcionará una información adecuada si la muestra no ha sido tomada correctamente."*

empleada para tal fin. Los capítulos que se comentan a continuación persiguen tal fin. El analista deberá elegir entre los disponibles en la bibliografía el que más se adapte a su circunstancia, ya que las diferencias entre ellos son función, fundamentalmente, de:

1. Sensibilidad requerida.
2. Representatividad.
3. Tiempo disponible.
4. Equipos y medios económicos disponibles.

El esquema de trabajo normal en este tipo de determinaciones (Esquema n.º 1) se puede basar en la realización de una evaluación previa que puede simplificar el proceso. Esta evaluación previa se suele referir a un análisis de espacio en cabeza de tipo estático en una muestra pequeña que, en caso de dar resultados positivos, es suficiente para la determinación. La elección de muestra para tal evaluación es importante. Es conveniente para ello homogeneizar el residuo y tomar, al menos 2 o 3 muestras pequeñas, ya que, en general, la cantidad de residuo a analizar es grande. No obstante, la experiencia indica que es conveniente, antes de homogeneizar, tomar una muestra de los materiales capaces de absorber con mayor facilidad los acelerantes (tejidos, lanas, etcétera), y que no están totalmente carbonizados. Esto puede facilitar una identificación puntual que será suficiente a la hora de decidir intencionalidad en el siniestro. Si los resultados de

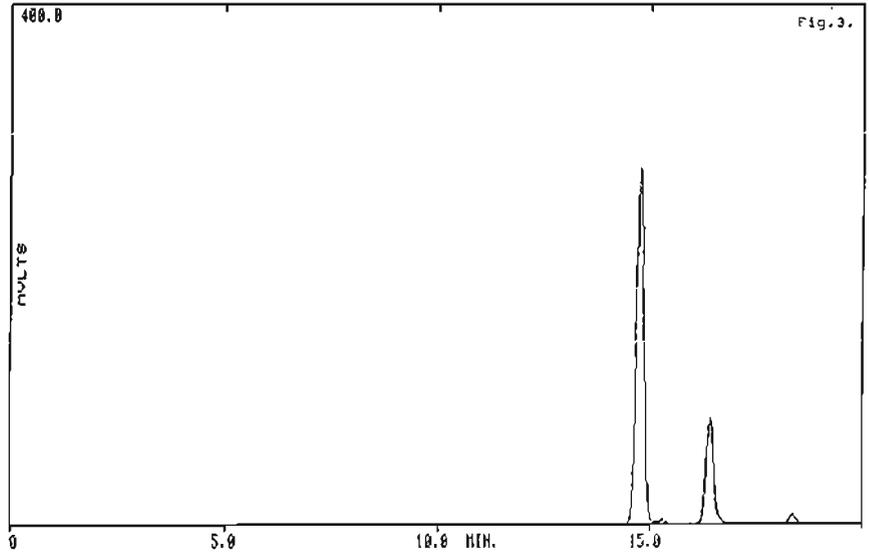


Fig. 3.: Esencia de trementina. Condiciones: Tº 50-130º C. 1 min. a 50º C. Incremento de temperatura: 4º C/min. Tº Inyector: 250º C. Tº Detector: 270º C. Tº Muestra: 90º C. Tiempo Presurización: 4 min.

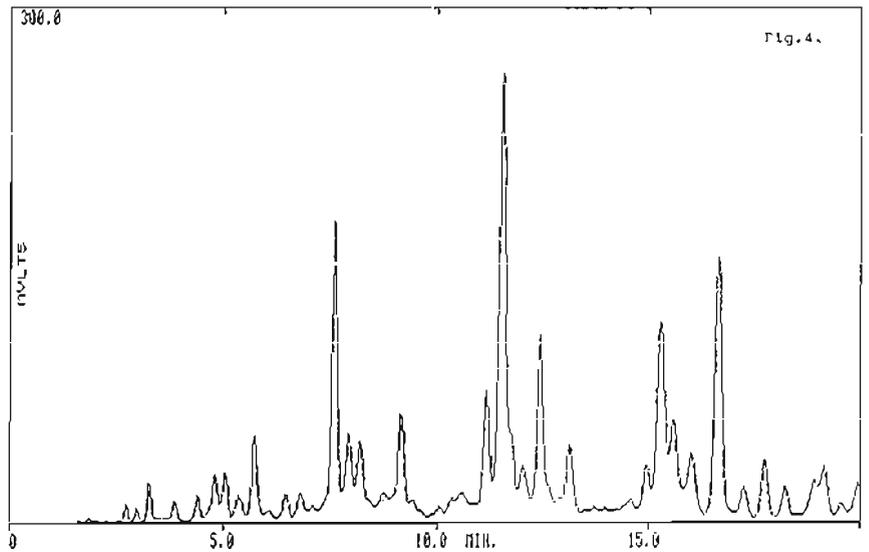


Fig. 4.: Gasolina 96 N.O. parcialmente evaporada. Condiciones: Tº 50-170º C. 1 min. a 50º C. Incremento de temperatura: 4º C/min. Tº Inyector: 250º C. Tº Detector: 270º C. Tº Muestra: 90º C. Tiempo presurización: 4 min. Sólo se representan los primeros 4 minutos.

las evaluaciones previas son negativos hay que replantear el proceso, comenzando con una concentración.

### MUESTREO

Al igual que sucede en los estudios de contaminación ambiental, higiene industrial, etc., es decir todas aquellas materias en que se requiere una toma de muestras en el foco del problema, ésta es de la máxima importancia y debe ser realizada por personas expertas en la toma de muestras. Por muy

sensible y fiable que sea una técnica analítica, no nos proporcionará una información adecuada si la muestra no ha sido tomada correctamente. Podemos decir, por tanto que en una muestra dada se detectan o no acelerantes, pero no podremos averiguar intencionalidad o no en el conjunto del siniestro.

La muestra debe ser almacenada en recipientes adecuados y transportada hasta el lugar de análisis. Los recipientes deben ser herméticos y no contener ningún material que pueda aportar compuestos que interfieran en la de-

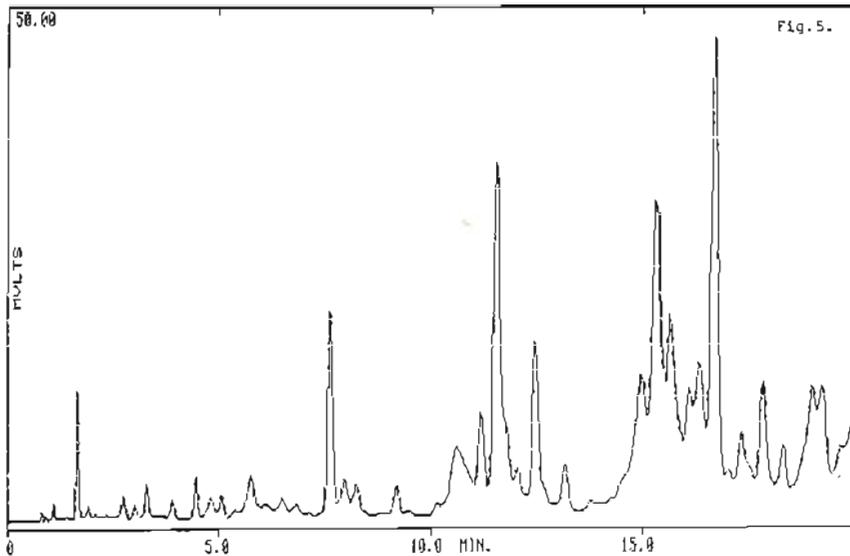


Fig. 5.: Residuo de incendio acelerado con gasolina 96 N.O. Condiciones: Tª 50-170° C. 1 min. a 50° C. Incremento de temperatura: 4° C/min. Tª Inyector: 250° C. Tª Detector: 270° C. Tª muestra: 90° C. Tiempo presurización: 4 min. Sólo se representan los primeros 20 minutos.

terminación. Podrían resultar adecuados los recipientes fabricados en vidrio o metal con tapadera de cierre o rosca o de cierre a presión con juntas de teflón.

No resultan aconsejables para la toma de muestras algunos materiales plásticos que se ha comprobado que pueden producir interferencias, ya que contienen sustancias que son componentes típicos de acelerantes.

Las muestras se deberán almacenar en lugar fresco durante su transporte y en el laboratorio hasta el momento del inicio del análisis.

Todo lo dicho para el muestreo es válido aunque se haya recurrido a cualquiera de las dos formas de muestreo existentes:

1. Muestreo de los componentes volátiles existentes en el área de estudio. Esto se lleva a cabo mediante la aplicación de técnicas de adsorción, utilizando un adsorbente adecuado.

2. Muestreo directo de residuos existentes en el lugar del siniestro, de los que se extraerán los componentes volátiles en el laboratorio.

La experiencia demuestra que son preferibles aquellas muestras que, habiéndose tomado en el lugar donde se sospecha que ha comenzado el incendio, mantienen materiales que puedan empaparse con un posible acelerante (moquetas, alfombras, tejidos, lanas, etcétera) y que no se han carbonizado totalmente.

### CONCENTRACION DE COMPONENTES

Cuando se verifica un análisis cromatográfico de evaluación previa y los resultados no permiten llegar a una conclusión clara, o bien, cuando obteniéndose picos en el cromatograma

Los diferentes procedimientos de concentración se pueden dividir fundamentalmente en:

1. Destilación por arrastre de vapor.
2. Extracción con disolvente.
3. Destilación a vacío.
4. Adsorción sobre sólidos apropiados y posterior desorción.

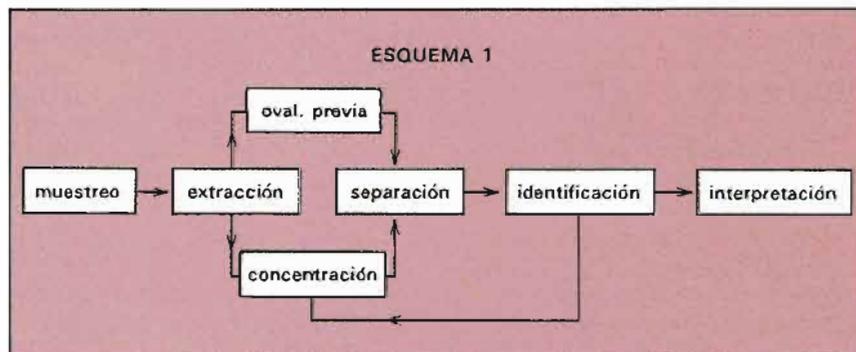
éstos son muy débiles o están mal resueltos, se hace necesario recurrir a una concentración de los componentes del residuo previa al análisis. Este paso también resulta conveniente para eliminar gran número de interferencias que producen los residuos cromatografiados directamente.

Los diferentes procedimientos de concentración se pueden dividir fundamentalmente en:

1. Destilación por arrastre de vapor.
2. Extracción con disolvente.
3. Destilación a vacío.
4. Adsorción sobre sólidos, apropiados y posterior desorción.

La primera de ellas, citada en varias publicaciones (1) (2) y (3), utiliza compuestos de alto punto de ebullición como agua (2), etilenglicol (3), etc., y rinde un producto en dos fases de las cuales la pequeña parte superior corresponde al material orgánico arrastrado desde el residuo. La muestra tomada de esa fase puede inyectarse directamente. Cabe reseñar que la destilación al igual que los procesos de extracción y destilación a vacío han sido durante mucho años formas de obtención de una muestra inyectable directamente en el cromatógrafo. Las modernas técnicas de análisis de espacio en cabeza, las han relegado al papel de pasos previos de concentración.

Aunque el tiempo de destilación se puede considerar de unas 3.5 horas,





*Equipo de muestreo de espacio en cabeza formado por: Jeringa de gases, recipiente para calentamiento de muestra con septum de teflón y tubo de carbón activo.*

*La utilización de los sólidos adsorbentes ha permitido el desarrollo de métodos cada vez más sofisticados de llevar a cabo un proceso que permite analizar los componentes volátiles de una muestra sólida o con matriz líquida poco volátil. Esta técnica, denominada de análisis de espacio en cabeza, en su modo más sencillo, es el análisis de una atmósfera de componentes volátiles creado en un recipiente hermético a causa de la aplicación de calor y que es directamente inyectada en el cromatógrafo.*

los compuestos de mayor peso molecular requieren 48 o más (2). Es conveniente evitar el engrasamiento de las juntas del material de vidrio con objeto de evitar posibles interferencias. La destilación con agua resulta más barata y produce menos interferencias, pero la realizada con etilenglicol (mayor punto de ebullición), permite el arrastre de sustancias menos volátiles.

El segundo procedimiento es la extracción con disolventes, que se puede realizar de dos formas, bien mediante adición y lavado con el disolvente, o bien mediante un largo reflujo con un sistema Soxhlet (4). Los disolventes empleados habitualmente son hexano, heptano o éter de petróleo para el primer tipo de extracción. La extracción por lavado con disolvente presenta tres graves inconvenientes: el primero, es la gran cantidad de disolvente consumido y las interferencias que éste puede producir en el cromatograma; el segundo, es la gran cantidad de tiempo que se necesita para llevarlo a cabo, y por último, la dilución que se produce de los componentes de interés, que frecuentemente hace precisa una concentración previa a la inyección en el cromatógrafo. La extracción mediante un sistema Soxhlet también requiere tiempo y permite la posibilidad de arrastrar compuestos interferentes que proceden de los materiales constituyentes del residuo (4).

Otra forma de concentración es la destilación a vacío. Linde (5) propone

la utilización, simplemente, de un recipiente sellado, un trozo de hielo seco y una lámpara caliente, obteniéndose buenos resultados para gasolina y queroseno, pero requiriendo mucho tiempo para el fuel-oil.

La técnica más moderna de concentración es la adsorción de los componentes sobre un sólido con una superficie activa apropiada y ha sido desarrollada a partir de los resultados satisfactorios obtenidos en otros campos como son la higiene industrial y los estudios de contaminación ambiental.

Esta técnica supone la introducción de una nueva etapa, la desorción del material recogido sobre el sólido adsorbente, lo cual implica diversos procedimientos que se comentarán a continuación.

Los sólidos más apropiados serán aquellos que retengan fácilmente compuestos poco o nada polares, puesto que se pretenden detectar fundamentalmente hidrocarburos. La gel de sílice y la alúmina no son, por tanto, aconsejables para este tipo de compuestos.

Dentro de los sólidos apropiados cabe distinguir el carbón activo por un lado y los polímeros porosos por otro.

El carbón activo, poseedor de una gran superficie activa (500-2.000 m<sup>2</sup>/g) es un gran adsorbente, pero retiene fuertemente los compuestos adsorbidos, lo cual representa un inconveniente en el proceso de desorción. De esta forma la desorción térmica de los

compuestos retenidos en carbón activo es muy costosa, produciendo mejores resultados para los elementos más volátiles. Por ello, se recurre frecuentemente a la desorción en sulfuro de carbono como disolvente acompañado de un baño ultrasónico de 2 a 5 minutos, siendo la solución directamente inyectable en el cromatógrafo.

Este tipo de desorción presenta dos inconvenientes. El primero es la dilución de la muestra y el segundo que sólo una pequeña parte de la solución es inyectada. Chrostowski y Holmes (6) recomiendan una inyección de 5 µl de una solución de 0,5 ml.

El primer inconveniente puede solventarse mediante el empleo de un equipo de tipo Microkuderna Danish que permite una concentración máxima de unas 2.500 veces (25 ml. a 0,01 ml). Los resultados obtenidos aplicando dicha técnica se pueden observar en la Fig. 5, en la cual se representan, en la parte superior, una inyección directa de 5 µl en un eluido de 1,1 ml y en la inferior, una inyección de 5 µl a partir de eluido de 0,035 ml. Esto representa una concentración aproximada de 1:31. La muestra se obtuvo añadiendo 3 µl de gasolina sobre carbón activo y dejándolo al aire durante un período de 24 horas. Aunque se observa que la evaporación del sulfuro de carbono va acompañada de la pérdida de parte de los compuestos más volátiles, en general, las áreas de los picos se han multiplicado por factores comprendidos entre 10 y 25, dependiendo de la volatilidad de los compuestos. Tabla I.

El pico que produce el sulfuro de carbono en el cromatograma puede resultar también un inconveniente, sobre todo a tiempos de retención bajos. Las ventajas que presenta esta técnica son su bajo costo de equipamiento y la gran rapidez con que se puede realizar las determinaciones.

*El análisis de residuos plantea el reto de obtener un analito apropiado para su inyección en el cromatógrafo, pues es ésta la técnica universalmente empleada para tal fin.*

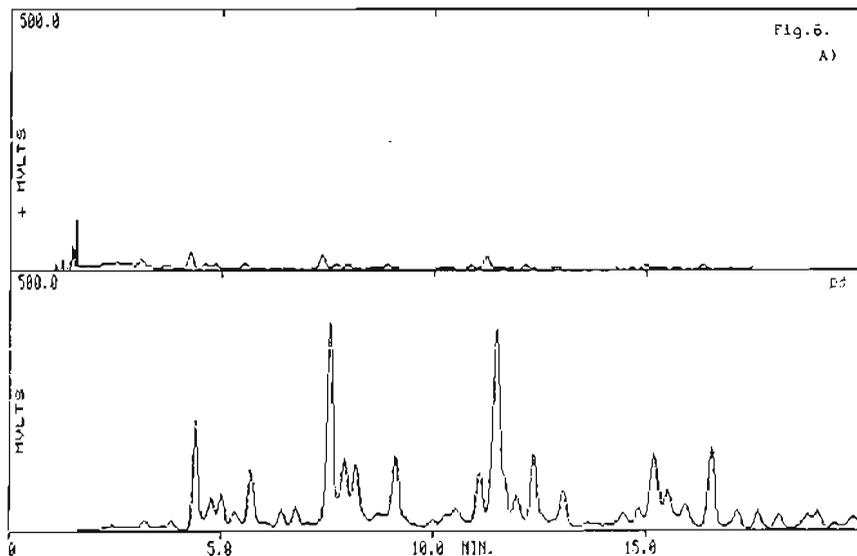


Fig. 6.: Inyección directa de la solución de desorción de carbón activo con sulfuro de carbono. A) Eluido de 1.1 ml. B) Concentrado del anterior a 0,035 ml. Condiciones: T° 50-170° C. 1 min. a 50° C. Incremento de temperatura: 4° C./min. T° Inyector: 250° C. T° Detector: 270° C. Sólo se representan los primeros 20 minutos.

La técnica más moderna de concentración es la adsorción de los componentes sobre un sólido con una superficie activa apropiada y ha sido desarrollada a partir de los resultados satisfactorios obtenidos en otros campos como son la higiene industrial y los estudios de contaminación ambiental.

TABLA I			
	Area		$K = \frac{\text{Area cc}}{\text{Area sc}}$
	Sin concentración	Con concentración	
n-Heptano	14294	142546	9,97
Tolueno	28974	430430	14,86
n-Octano	10376	216875	20,90
Etilbenceno	6578	131326	19,96
m y p-Xilenos	26586	570021	21,44
o-Xileno	9446	198783	21,04
n-Nonano	4436	107779	24,30
n-Propilbenceno	1976	49875	25,24
Butilbenceno	1626	40751	25,06

Con objeto de evitar los inconvenientes que presenta el carbono activo, se han desarrollado otras técnicas que emplean polímeros porosos como absorbentes que permitan una fácil desorción térmica. Entre éstos cabe destacar las series Chromosorb Century, Porapak, Ambersorb XE-340 y, fundamentalmente, Tenax-GC, que es un polímero del óxido de 2,6-difenil-p-fenileno (7).

Las principales ventajas que presenta este polímero son su estabilidad a temperaturas altas, a causa de lo cual; sufre bajas pérdidas de la desorción térmica y su baja afinidad por el vapor de agua, lo cual evita los inconvenientes que éste presenta en la cromatografía, ya que su presencia en los residuos de incendios es muy frecuente. En la práctica se puede recurrir a técnicas mixtas que emplean car-

bono activo, o bien polímero poroso y desorbiendo térmicamente o con disolvente, lo cual será función del tipo de compuestos a determinar (7). En este análisis se pueden encontrar numerosos datos sobre la aplicación del polímero Tenax-GC a la concentración de trazas de vapores orgánicos.

La utilización de los sólidos adsorbentes ha permitido el desarrollo de métodos cada vez más sofisticados de llevar a cabo un proceso que permite analizar los componentes volátiles de una muestra sólida o con matriz líquida poco volátil. Esta técnica, denominada de análisis de espacio en cabeza, en su modo más sencillo, es el análisis de una atmósfera de componentes voláti-

les creado en un recipiente hermético a causa de la aplicación de calor y que es directamente inyectada en el cromatógrafo. Esto se puede aplicar directamente a muestras de incendios, detectando los componentes volátiles que contengan.

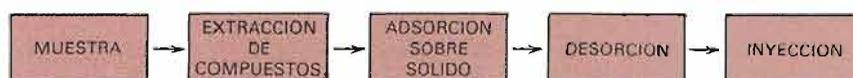
Las condiciones típicas de trabajo para el análisis de espacio en cabeza estático son las siguientes (4):

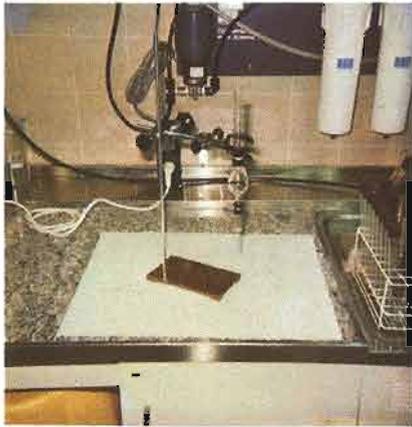
— Temperatura: 60-110° C, dependiendo del contenido en agua de la muestra.

— Tiempo: 5-20 minutos, dependiendo del tipo de residuo y del contenido en agua.

Se ha comprobado que la sensibilidad aumenta considerablemente con la temperatura, por ello es conveniente alcanzar la óptima para cada tipo de muestra.

Es lógico que el hecho de tomar una pequeña porción de residuos (generalmente menor de 5 ml., capacidad útil del vial) suponga trabajar con una sensibilidad baja. La idea de recuperar el máximo posible de volátiles de una cantidad superior de residuos llevó al desarrollo del análisis de espacio en cabeza dinámico, que introduce un paso intermedio de concentración en un sólido adsorbente y posterior desorción. El proceso así descrito constaría de las siguientes etapas:





Equipo concentrador Micro Kuderna Danish.

*Los sólidos más apropiados serán aquellos que retengan fácilmente compuestos poco o nada polares, puesto que se pretenden detectar fundamentalmente hidrocarburos. La gel de sílice y la alúmina no son, por tanto, aconsejables para este tipo de compuestos.*

Algunos laboratorios lo realizan en continuo y otros en varias fases. El desarrollo en varias fases no hace necesario ningún equipamiento sofisticado, se realiza mediante calentamiento y purga con gas inerte (Nitrógeno o Helio) que ayuda a volatizar los compuestos orgánicos arrastrándolos hasta un cartucho que contiene un sólido adsorbente (carbón activo, polímero poroso, etc.). El volumen de muestra puede variar mucho, pero de 250 a 500 cc. puede considerarse apropiado.

Los compuestos se desorben según los métodos anteriormente expuestos, térmicos o de tratamiento con disolventes.

Otra forma de realizarlo en varias fases, supone la utilización de un vial o bolsa de plástico de gran volumen en la que se introduce el residuo. Después de ser calentado a 90-100° C durante un período aproximado de 1 a 2 horas, se extraen los compuestos con una macrojeringa de gases (0,5 a 1 l de volumen) y se inyectan inmediatamente en un cartucho que contenga sólido adsorbente. Los compuestos adsorbidos se pueden desorber según los procedimientos descritos.

El proceso de análisis de espacio en cabeza dinámico en una sola fase, ha sido descrito por numerosos autores (8) (9) (10) y (11). En este proceso no se llega a alcanzar el equilibrio, que sí se alcanzaba en el análisis de espacio en cabeza normal.

Saferstein y Park (8) hicieron un

estudio comparativo entre éste y el estático, concluyendo que la sensibilidad en el dinámico era 200 veces superior en el caso de incendios provocados con gasolina, queroseno y fuel-oil. Los resultados obtenidos en 275 casos reales se representan en la Tabla II.

Con la idea de simplificar al máximo el proceso de extracción y no necesitar un gran equipamiento han surgido otros tipos de proceso entre los que cabe destacar el propuesto por Twibell y Home en 1977 (12) y el de difusión simple (13).

El primero utiliza una bobina ferromagnética revestida de una fina capa de carbono altamente activo que es suspendida en la atmósfera a estudiar durante 2 horas, en el aparato de punto de Curie y allí es calentada inductivamente e introducida directamente en el cromatógrafo (12). Según los autores, este método es de 50 a 100 veces más sensible que el análisis de espacio en cabeza convencional.

El segundo proceso se propone como una alternativa a los métodos de espacio en cabeza. La difusión simple utiliza un vial de 40 ml. cerrado con teflón y en el que se introduce un tubo

que contiene un adsorbente. El vial se mantiene a temperatura ambiente durante 48 horas. La desorción se lleva a cabo según los métodos citados anteriormente, preferentemente de tipo térmico (13). Presenta el inconveniente de consumir gran cantidad de tiempo.

## ANÁLISIS Y DETECCIÓN

La técnica analítica aplicable a la determinación de acelerantes en residuos es, por excelencia, la cromatografía gaseosa. Todos los mecanismos de pretratamiento y concentración de los posibles acelerantes van encaminados a la inyección, ya sea en estado gaseoso o en solución, a un cromatógrafo.

La fase estacionaria de las columnas cromatográficas se deberá caracterizar por tener unas constantes de McReynolds bajas, es decir, las menos polares y que, por lo tanto, serán capaces de separar mejor los compuestos hidrocarbonados; así se suelen citar como fases estacionarias preferentes Apiezon L, OV-1, OV-101, SE-30, o SP 1200/Bentone 34 (4).

Otra fase que podría emplearse por sus características apolares es el Escualano, pero el hecho de no poder trabajar con ella a temperaturas superiores a los 130-150° C, la hace poco apropiada para la detección de los hidrocarburos más pesados. Las otras fases citadas, en cambio, pueden trabajar en intervalos de los 200 a los 300° C.

Las columnas utilizadas pueden ser metálicas o de cuarzo, capilares, semicapilares o clásicas de relleno. En general, y debido a la gran variedad de compuestos que se encuentran en los acelerantes, no es aconsejable trabajar en régimen isoterma, puesto que no se consiguen buenas separaciones. Por otra parte, la gran variedad de tamaños y pesos moleculares de los compuestos, así como de su punto de ebullición aconseja el trabajo en temperatura programada que abarque un amplio intervalo de temperaturas. Así, es frecuente comenzar a temperaturas que oscilan entre los 40 y 70° C, esta

TABLA II (8)			
Análisis	Positivos	Negativos	Sin conclusión
Espacio en Cabeza	1	181	93
Concentración	25	113	37

temperatura inicial se mantiene durante unos minutos, comenzándose después un calentamiento constante (2-20° C/min., dependiendo de la columna utilizada y el flujo de gas portador) hasta 220-280° C. manteniéndose esta temperatura hasta que no se observan más picos en el cromatograma.

La temperatura del inyector suele ser de 250° C y la del detector de ionización de llama, siempre y cuando sea éste el tipo de detección elegida, suele estar comprendida entre 270 a 300° C.

Si el dispositivo de análisis de espacio en cabeza es de tipo estático, el margen de temperaturas que hay que aplicar para extraer los componentes volátiles está comprendido entre 60 y 110° C. La elección de temperatura depende del contenido de agua de la muestra. Si el contenido en humedad es alto no se deben sobrepasar los 90° C; si el contenido, en cambio, es bajo, el trabajar a 110-120° C aumenta sensiblemente la cantidad de componentes extraídos del residuo.

Si la muestra tiene como matriz agua, es conveniente añadir sales hasta su saturación (p. e.: sulfato sódico, etc.) con objeto de facilitar la salida de los volátiles del seno del agua. El hecho de que en estos dispositivos no se pueda calentar por encima de la temperatura del disolvente impide su aplicación en el caso de desorción de carbón activo con sulfuro de carbono, a causa de su bajo punto de ebullición.

En cuanto a los sistemas de detección se puede hablar fundamentalmente de dos que son los más utilizados:

1. Ionización de llama.
2. Espectrometría de masas.

La detección por ionización de llama es la más convencional y ampliamente usada. La temperatura del detector oscila frecuentemente entre los 270 y 300° C para este tipo de análisis.

Ultimamente se está imponiendo la identificación de acelerantes mediante espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases, siendo numerosas las publicaciones existentes sobre el tema (8) (14). Se aconseja, sobre todo, en el caso de presencia de acelerantes que no provienen del petróleo. Tal es el caso de los disolventes industriales, debido al menor número de picos que presentan, y de la esencia de trementina (aguarrás) cu-

*La técnica analítica aplicable a la determinación de acelerantes en residuos es, por excelencia, la cromatografía gaseosa.*

*En cuanto a los sistemas de detección se puede hablar fundamentalmente de dos, que son los más utilizados:*

1. Ionización de llama.
2. Espectrometría de masas.

vos picos pueden ser interferidos por la presencia de residuos de madera (4). Se han descrito también muy buenos resultados en la aplicación de cromatografía-masas, en la identificación de acelerantes en muestras que por cromatografía convencional resultaban ambiguas (14).

## IDENTIFICACION DE COMPONENTES

La identificación de los picos aparecidos en el cromatograma, se puede realizar, fundamentalmente, mediante dos formas:

- a) Comparación visual.
- b) Indices de Kovat.

El primer método, el más sencillo, se basa en comparar visualmente los cromatogramas de la muestra y el patrón, y relacionar los picos conocidos con los de la muestra. La comparación debe emplear de alguna forma tiempos de retención relativos, puesto que es difícil, que, aun en las mismas condiciones de fase y de operación, los tiempos de retención absolutos coincidan. Esto se puede evitar añadiendo un patrón conocido a la muestra que deberá coincidir con el mismo compuesto en el patrón.

El segundo método, más ampliamente utilizado, se basa en calcular los índices de Kovat (15) que se caracterizan por una gran reproducibilidad. Figuran como patrones todos los n-alcenos cuyos índices son, por definición  $I = 100 n$ , donde N es el n.º de carbonos. La expresión utilizada para el cálculo de los índices es:

$$I_x = 100 N + \frac{t'_x - t'_N}{t'_{N+1} - t'_N} \times 100$$

N = n.º átomos de carbono del alcano inferior.

t' = tiempos de retención corregidos.

x = compuesto incógnita.

Los tiempos de retención corregidos se calculan sustrayendo el tiempo de retención de una sustancia no retenida en la fase utilizada. En nuestro caso, para una fase OV-1 se ha utilizado metano. Para un programa lineal de temperaturas (50°-200° C a 4° C/min y  $t_r = 0$ ) los índices de Kovat obtenidos para los componentes típicos de gasolinas en una fase OV-1 son los que aparecen en la Tabla III.

Los índices de retención a temperatura programada pueden utilizarse también, junto con los calculados en régimen isoterma, para ayudar a la identificación de compuestos, en función de lo que varíen en ambos regímenes.

Los índices de retención se pueden calcular también a partir de parámetros estructurales de las moléculas, como son: volumen molar, volumen de Van der Waals, refracción molar e índice de refracción (16). Por las características de la composición de acelerantes resulta interesante la determinación de los índices de retención de diferentes series de alquilbencenos (orto, meta, para, etc.). Han sido publicadas numerosas relaciones entre índices de retención y parámetros estructurales para dos tipos de fase principalmente, escualano y carbowax 20M, y en régimen isoterma (16). Así, se ha llegado a una ecuación con dos parámetros ( $I_R = f(V_w, n_D)$ ) que da índices de retención con una aproximación bastante aceptable, utilizando como fase escualano en régimen isoterma a 100° C (16):

$$I_R = -3686.4 + 9.43 V_w + 2591.6 n_D$$

$V_w$  = Volumen de Van der Waals del compuesto.

$n_D$  = Índice de refracción.

Este tipo de cálculos presenta inconvenientes, sobre todo cuando se trabaja con programación de temperatura.

INDICES DE KOVAT	
$I_x$	Identificación
600	n-Hexano
700	n-Heptano
800	n-Octano
900	n-Nonano
1.000	n-Decano

## CONCLUSIONES

Sobre la base del análisis cromatográfico se pueden optar por diferentes formas de tratamiento del residuo antes del análisis y de detección de componentes a posteriori. Todo ello en función de la sensibilidad requerida y de los costos de tiempo y equipamiento asumidos.

A partir de los datos bibliográficos se deduce que la combinación que permite mayor sensibilidad y seguridad en la identificación es la concentración dinámica de volátiles e inyección en un sistema cromatografía de gases-espectrometría de masas. No obstante, en el caso de laboratorios más sencillos, puede ser aconsejable seguir un esquema de trabajo que comience por una evaluación previa. En caso de resultado negativo se tendrá que recurrir a una concentración que, en el caso más simple, se puede realizar sobre carbón activo. Los compuestos se desorben con sulfuro de carbono y la disolución se concentra en un equipo apropiado hasta 0,01-0,03 ml. La detección de ionización de

llama y la tradicional identificación mediante índices de Kovat serían las más apropiadas en este caso. ■

---

## BIBLIOGRAFIA

1. CLODFELTER, R. W. and HUESKE, E. E. J.: "A Comparison of Decomposition Products from Selected Burned Materials with Common Arson Accelerants". *Forensic Sci.*, 22 (1), 116 (1977).
2. AMSTRONG, A. T. and WITTKOWER, R. S. J.: "Identification of Accelerants in Fire Residues by Capillary Column Gas Chromatography". *Forensic Sci.*, 23 (4), 662 (1978)
3. J. W., BRACKETT, "Journal of Criminology, Criminal Law, and Police Science", Vol. 46, Aug. 1956, pp. 554-561.
4. M. J., CAMP: "Analytical Techniques in Arson Investigation", *Analytical Chemistry*, Vol. 52, N.º 3, 1980, pp. 422 A-426 A.
5. LINDE, H. G.: "Crime Laboratory Digest", 79-6, 3 (1979).
6. CHROSTOWSKY, J. E. and HOLMES, R. N.: "Collection and Determination of Accelerant Vapors", *Arson Analysis Newsletter*, Vol. 3, N.º 5, Dec. 1979, pp. 1-17.
7. BROWN, R. H. and PURNELL, C. J.: "Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres", *Journal of Chromatography*, Vol. 178 (1979) 79-90.

8. SAFERSTEIN, R. and S. A. PARK: "Application of dynamic headspace analyses to laboratory and field arson investigations". *J. Forensic Sci.* July, 484 (1982).
9. GROB, R. L. and KAISER, M. A.: "Environmental problem Solving-Using Gas and Liquid Chromatography", Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
10. WAMPLER, T. P., BOWE, W. A. and LEBY, E. J.: "Dynamic Headspace of Residual Volatiles in Pharmaceuticals", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 23, pp. 64-67, 1985
11. KOLB, B.: "Applied Headspace Gas Chromatography", Ed. Heyden, Bristol, 1982.
12. TWIBELL, J. D., HOME, J. M.: "Novel method for direct analysis of hydrocarbons in crime investigation and air pollution studies", *Nature* vol. 268, 1977, pp. 711-713.
13. BOOKER, J. L.: "Collecting Volatile Compounds by Simple Diffusion, An Alternative to Purge and Trap", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 23, pp. 415-416, 1985.
14. MARTIN, R.: "Arson Analysis By Mass Chromatography", *Analytical Chemistry*, Vol. 54, n.º 14, November 1982, pp. 1399A, 1409A.
15. KOVATS, E., "Hel. Chim. Acta", 41, 1915 (1958); 42, 2709 (1959).
16. BERMEJO, J., CANGA, J. S., GAYOL, O. M. and GUILLEN, M. D.: "Utilization of Physico-Chemical Properties and Structural Parameters for Calculating Retention Indices of Alkybenzenes", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 22, 1984, pp. 252-255.