

# Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles con el cromatógrafo de gases Agilent GC 9000 Intuovo

## Autor

Dr. Matthew Giardina, químico de aplicaciones,  
Departamento de separaciones en fase gaseosa,  
Agilent Technologies, Inc.

## Resumen

El sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS) está diseñado para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en muestras ambientales. El sistema GC Agilent 9000 Intuovo representa un avance significativo en la cromatografía de gases y proporciona numerosas ventajas para el análisis de semivolátiles. Esta nota de aplicación muestra el rendimiento del sistema GC 9000 Intuovo para el análisis de compuestos semivolátiles a partir de las especificaciones del método 8270D de la USEPA. En este estudio se incluye una evaluación del sistema Intuovo durante inyecciones reiteradas de un extracto de suelo compuesto con el fin de medir la durabilidad del instrumento en condiciones que simulan un laboratorio medioambiental de alta productividad.

## Introducción

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) es ampliamente considerada la técnica analítica preferida para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC)<sup>1</sup>. Numerosos compuestos de la clase SVOC se consideran contaminantes medioambientales. Muchos organismos oficiales con autoridad reguladora han definido métodos y establecido criterios de rendimiento para la medida de los SVOC en diversos entornos y matrices industriales. Por ejemplo, el método 8270D de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (USEPA) contiene una lista de 243 compuestos idóneos para su análisis mediante GC/MS en extractos de residuos sólidos, tierra, aire y agua<sup>2</sup>. El método 8270D detalla las especificaciones y los requisitos para el análisis cuantitativo de los SVOC.

La durabilidad y la calidad de los datos del sistema GC Agilent 7890 han definido la norma para el análisis de los SVOC, por lo que estos instrumentos se utilizan en laboratorios de ensayos medioambientales de todo el mundo. Con el desarrollo de nuevas tecnologías, es de vital importancia demostrar que la nueva generación de instrumentos para GC puede satisfacer los rigores del análisis de SVOC en ensayos medioambientales.

El sistema GC Agilent 9000 Intuovo supone un avance en la cromatografía de gases e incluye una serie de innovaciones de diseño que lo hacen ideal para el análisis de SVOC. La tecnología Intuovo Flow Technology (IFT) integra el uso de una columna Intuovo y un Guard Chip fáciles de instalar y reemplazar, que actúan como precolumna para prevenir la contaminación con partículas y no volátiles de la columna y de la ruta de flujo. La tecnología de calentamiento directo reduce el consumo energético y facilita un enfriamiento más rápido de la columna, lo que propicia una duración del ciclo más corta.

Esta nota de aplicación demuestra que el sistema GC Agilent 9000 Intuovo puede satisfacer fácilmente las rigurosas especificaciones de rendimiento establecidas en el método 8270D de la USEPA, y al mismo tiempo mantener un tiempo de retención, una resolución y una respuesta del analito equivalentes a los del sistema GC 7890 de referencia. Además, la durabilidad del sistema se demuestra por la inyección reiterada de un extracto de suelo compuesto.

## Experimento

### Patrones y muestras

Se compró a AccuStandard (New Haven, CT) una solución patrón madre que contenía 77 compuestos diana y sustitutos. El patrón fue seleccionado de modo que proporcionara una mezcla representativa de compuestos ácidos, básicos y neutros. La solución patrón madre se diluyó en diclorometano que contenía seis patrones internos comprados a Supelco (Bellefonte, PA). La concentración nominal de dianas y sustitutos en los patrones de calibración fue de 0,1, 0,2, 0,8, 1, 1,6, 2, 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75 y 100 µg/ml. La concentración de los patrones internos en cada patrón de calibración fue de 40 µg/ml. La Tabla 1 muestra los compuestos usados en este estudio. Los números de compuestos de la Tabla 1 se asignaron en función del orden de retención de los compuestos diana y sustitutos; los patrones internos aparecen al final de la tabla sin tener en cuenta el orden de retención. Se asignaron números de compuestos para reducir la complejidad de los gráficos.

El patrón de sintonización, que contiene una mezcla de bencidina, pentaclorofenol, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT) y descafluorotrifenilfosfina (DFTPP), se compró a AccuStandard. El patrón de sintonización se diluyó en diclorometano hasta una concentración final de 25 µg/ml.

El ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN) donó una mezcla compuesta de suelos extraídos con diclorometano y preparados para el método 8270. Los extractos seleccionados para la mezcla compuesta contenían el residuo de matriz más pesado que normalmente se encuentra en su laboratorio.

### Métodos instrumentales

El sistema GC Agilent 9000 Intuovo se configuró con un solo paso de flujo de MS para conectarse mediante interfaz a un MSD Agilent 5977B con una fuente de iones de EI inerte y una columna ultrainerte DB-5ms Intuovo de 30 m. A fin de obtener datos comparativos, también se conectó un sistema GC Agilent 7890 a un MSD 5977B con una fuente de iones de EI inerte y una columna ultrainerte Agilent J&W DB-5ms de 30 m. Se utilizaron los mismos parámetros de método tanto en el sistema GC Agilent 9000 Intuovo como en el 7890, con la excepción del Intuovo Guard Chip, que no estaba presente en el 7890. La Tabla 2 muestra las condiciones del instrumento usadas en este estudio.

**Tabla 1.** Compuestos diana, patrones de sustitución y patrones internos.

N.º	Compuesto	N.º	Compuesto	N.º	Compuesto
1	N-Nitrosodimetilamina	34	2,4,5-triclorofenol	67	3,3'-Diclorobencidina
2	Piridina	35	2-fluorobifenilo (patrón de sustitución)	68	Benzo[a]antraceno
3	2-fluorofenol (patrón de sustitución)	36	2-cloronaftaleno	69	Bis(2-etilhexil)ftalato
4	Fenol- d <sub>5</sub> (patrón de sustitución)	37	2-nitroanilina	70	Criseno
5	Fenol	38	Dimetilftalato	71	Di-n-octilftalato
6	Anilina	39	2,6-dinitrotolueno	72	Benzo[b]fluoranteno
7	Bis(2-cloroetil) éter	40	Acenaftileno	73	Benzo[k]fluoranteno
8	2-clorofenol	41	3-nitroanilina	74	Benzo[a]pireno
9	1,3-diclorobenceno	42	Acenafteno	75	Indeno[1,2,3-cd]pireno
10	1,4-diclorobenceno	43	2,4-dinitrofenol	76	Dibenzo[a,h]antraceno
11	Alcohol bencílico	44	4-nitrofenol	77	Benzo[g,h,i]perileno
12	1,2-diclorobenceno	45	2,4-dinitrotolueno	78	1,4-diclorobenceno-d <sub>4</sub> (patrón interno)
13	2-metilfenol	46	Dibenzofurano	79	Naftaleno-d <sub>8</sub> (patrón interno)
14	Bis(2-cloroisopropil) éter	47	Dietilftalato	80	Acenaftaleno-d <sub>10</sub> (patrón interno)
15	4-metilfenol	48	4-clorofenil fenil éter	81	Fenanreno-d <sub>10</sub> (patrón interno)
16	N-Nitrosodi-n-propilamina	49	Fluoreno	82	Criseno-d <sub>12</sub> (patrón interno)
17	Hexacloroetano	50	4-nitroanilina	83	Perileno-d <sub>12</sub> (patrón interno)
18	Nitrobenceno- d <sub>5</sub> (patrón de sustitución)	51	4,6-dinitro-2-metilfenol		
19	Nitrobenceno	52	N-Nitrosodifenilamina		
20	Isoforona	53	Azobenceno		
21	2-nitrofenol	54	2,4,6-tribromofenol (patrón de sustitución)		
22	2,4-dimetilfenol	55	4-bromofenil fenil éter		
23	Ácido benzoico	56	Hexaclorobenceno		
24	Bis(2-cloroetoxi)metano	57	Pentaclorofenol		
25	2,4-diclorofenol	58	Fenanreno		
26	1,2,4-triclorobenceno	59	Antraceno		
27	Naftaleno	60	Carbazol		
28	4-cloroanilina	61	Di-n-butilftalato		
29	Hexaclorobutadieno	62	Fluoranteno		
30	4-cloro-3-metilfenol	63	Bencidina		
31	2-metilnaftaleno	64	Pireno		
32	Hexaclorociclopentadieno	65	p-Terfenil- d <sub>14</sub> (patrón de sustitución)		
33	2,4,6-triclorofenol	66	Butilbencíltalato		

## Resultados y comentarios

### Equivalencia con el sistema GC Agilent 7980

Aparte de las numerosas innovaciones en tecnología de calentamiento de columnas y ruta de flujo que se han incorporado al sistema GC Agilent 9000 Intuovo, este se ha diseñado para prestar un rendimiento equivalente al del GC 7890 en términos de retención y respuesta cromatográficas. Esto cobra particular importancia para el análisis de los SVOC en los ensayos medioambientales, en los que el sistema GC 7890 es el punto de referencia de rendimiento.

Como validación inicial de equivalencia, se inyectó un patrón preparado con una concentración de compuestos diana y sustitutos de 20 µg/ml y una concentración de patrón interno de 40 µg/ml en un sistema GC 7890 acoplado a un MSD 5977B y a una columna Agilent J&W DB-5ms ultrainerte de 30 m, además de un sistema GC 9000 Intuovo acoplado a un MSD 5977B y a una columna Intuovo DB-5ms ultrainerte de 30 m. Para el análisis se utilizó el mismo programa de temperatura de columna y las mismas condiciones del detector (Tabla 2). La Figura 1 muestra un cromatograma de iones totales normalizado obtenido en ambos sistemas. Los cromatogramas son prácticamente indistinguibles y muestran sólo ligeras diferencias en las regiones de alta densidad de pico (12,5 y 16,5 minutos).

Tabla 2. Parámetros de GC/MS comunes.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 µl
Injector	Split/Splitless 300 °C Splitless pulsado a 60 psi hasta 0,5 minutos Purga de 50 ml/min a los 0,5 minutos Modo de flujo comutado de purga del séptum a 3 ml/min
Liner	Liner de una punta splitless ultrainerte de Agilent con lana de vidrio (ref. 5190-2293)
Intuovo Guard Chip (G4587-60565)	60 °C durante 2 minutos 20 °C/min hasta 260 °C 6 °C/min hasta 330 °C, mantener 1,333 minutos (patrones) o 10,333 minutos (extracto de suelo)
Columna	Agilent DB-5ms J&W e Intuovo DB-5ms UI 30 m x 0.25 mm, 0.5 µm (ref. 122-5536UI para 7890 y 122-5536UI-INT para Intuovo)
Flujo	Flujo constante de 2 ml/min
Temperatura de la columna	40 °C durante 2 minutos 20 °C/min hasta 260 °C 6 °C/min hasta 330 °C, mantener 1,333 minutos (patrones) o 10,333 minutos (extracto de suelo)
Temperatura de la línea de transferencia	330 °C
Lente Drawout	6 mm (opcional)
Temperatura de la fuente de iones	330 °C
Temperatura del cuadrupolo	200 °C
Barrido	de 35 a 550 m/z
Factor de ganancia	1
Umbral	50
Muestras A/D	2

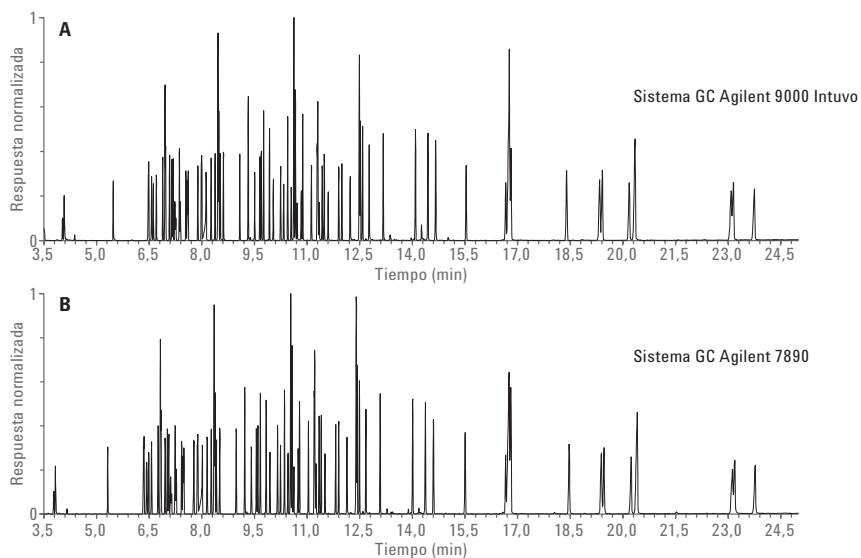


Figura 1. Comparación de cromatogramas de SVOC generados con un sistema GC Agilent 9000 Intuovo (A) y un sistema GC Agilent 7890 (B).

Para proporcionar una comparación más cuantitativa de la retención, la Figura 2 muestra un gráfico de los tiempos de retención relativos (es decir, la relación entre los tiempos de retención de los compuestos diana y sustitutos frente a los patrones internos) para el sistema GC 9000 Intuvo y el sistema GC 7890. La concordancia entre los dos instrumentos fue bastante buena. La diferencia promedio en el tiempo de retención relativo entre los dos instrumentos fue de 0,0006.

La Figura 2 muestra que los dos primeros compuestos eluídos, N-nitrosodimetilamina y piridina, son los que muestran una mayor diferencia en el tiempo de retención relativo. Ello se debe a un pequeño volumen de precolumna introducido por el Intuvo Guard Chip. La Figura 3 muestra los cromatogramas de iones totales para la N-nitrosodimetilamina y la piridina en un eje expandido con los sistemas GC 7890 y 9000 Intuvo. Como era de esperar, el volumen adicional provoca un ligero aumento en el tiempo de retención respecto del GC 7890. Sin embargo, el efecto en la forma del pico fue insignificante.

El método 8270D estipula que para considerar los isómeros estructurales de elución próxima como analitos independientes, el valle entre los dos picos no puede ser superior al 50 % de la altura máxima media de los isómeros. El benzo[b]fluoranteno y el benzo[k]fluoranteno se seleccionan generalmente como medida de la capacidad del sistema para resolver isómeros. La Figura 4 muestra la resolución alcanzada en los sistemas GC 7890 y GC Intuvo. En ambos casos, el valle entre los isómeros estuvo muy por debajo del 50 %.

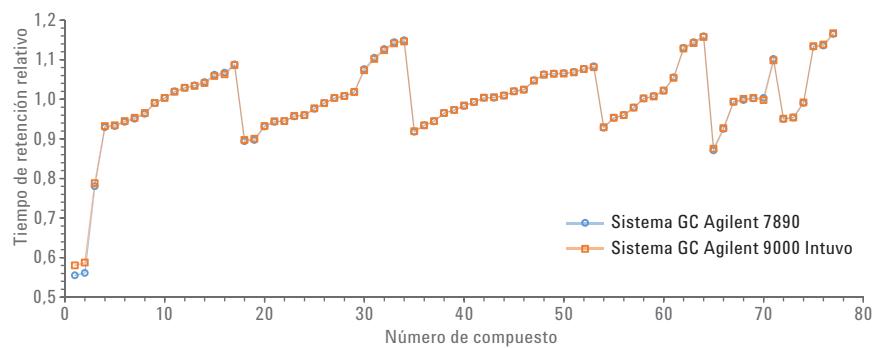


Figura 2. Comparación de los tiempos de retención relativos para los SVOC en un sistema GC Agilent 9000 Intuvo y un sistema GC Agilent 7890.

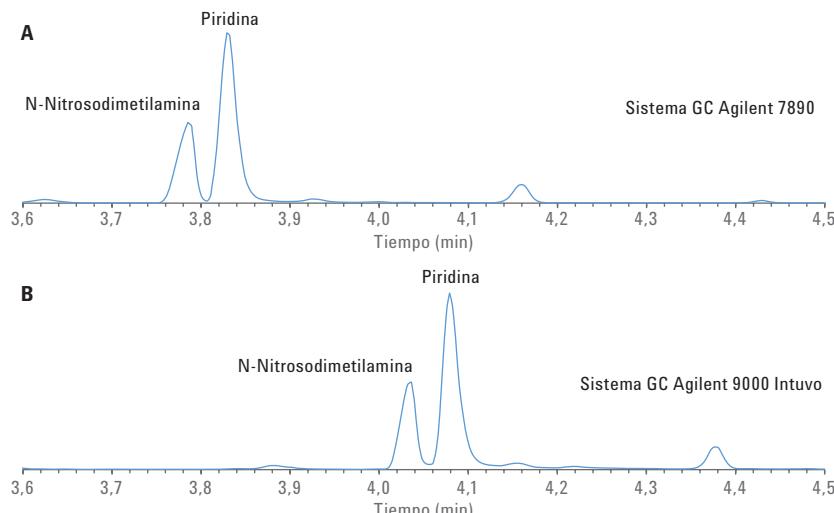


Figura 3. Comparación de los primeros SVOC eluídos en un sistema GC Agilent 7890 (A) y un sistema GC Agilent 9000 Intuvo (B).

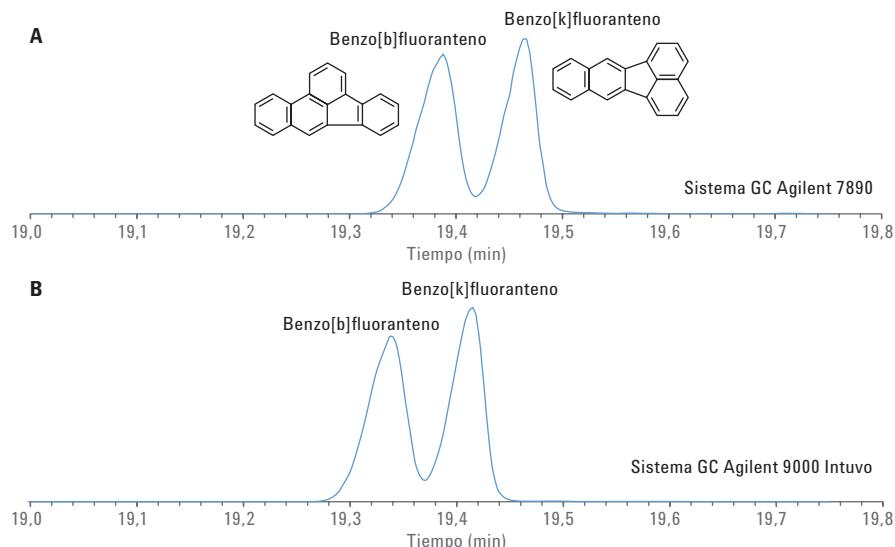


Figura 4. Resolución de isómeros en un sistema GC Agilent 7890 (A) y un sistema GC Agilent 9000 Intuvo (B).

Al igual que con muchos otros métodos de GC, la cuantificación con el método 8270D se basa en la respuesta relativa con respecto a los patrones internos. La Figura 5 muestra una comparación de los factores de respuesta para el GC 7890 y el GC 9000 Intuvo para una inyección del patrón de 20 µg/ml. De nuevo, la concordancia fue muy buena. La diferencia media de los factores de respuesta entre todos los compuestos diana fue del 4,6 %.

En la Figura 5, cabe destacar que las respuestas relativas de los últimos hidrocarburos poliaromáticos (PAH) en elución, el indeno[1,2,3-cd] pireno, el dibenzo[a,h]antraceno y el benzo[g,h,i]perílo, fueron ligeramente mayores en el GC 9000 Intuvo que en el GC 7890. Esto demuestra que el perfil térmico de la ruta de flujo para el GC 9000 Intuvo es consistente y permite que los PAH con mayor punto de ebullición pasen por la ruta de flujo y mantengan la recuperación y la forma de pico (Figura 1).

### Idoneidad del método 8270D

Para el análisis de los SVOC mediante CG/MS, es de suma importancia verificar que el sistema es idóneo para el análisis cuantitativo antes de proceder a la recogida de datos, en particular cuando los datos se utilizan para la generación de informes normativos. El método 8270D especifica el uso de un patrón de sintonización o control para verificar el rendimiento del GC/MS. El patrón consta de una mezcla de DFTPP, 4,4'-DDT, pentaclorofenol y benzidina para ensayar la sintonización y el carácter inerte del sistema MS.

El DFTPP se utiliza para verificar la ionización y la detección adecuadas en el espectrómetro de masas. El 4,4'-DDT se utiliza para medir el carácter inerte del sistema mediante la determinación de los productos de descomposición, 4,4'-DDD y 4,4'-DDE. La benzidina se utiliza como sonda para la actividad básica y el pentaclorofenol, para la actividad ácida. Si no pueden cumplirse los criterios

mínimos de rendimiento establecidos por el método, el sistema se considera no apto para el análisis.

La Figura 6 muestra un cromatograma del patrón de sintonización a una concentración de 25 µg/ml. El método 8270D propone una concentración de 50 µg/ml con la salvedad de que pueden utilizarse concentraciones más bajas para instrumentos con mayor sensibilidad. En este caso, se seleccionaron 25 µg/ml para no sobrecargar la columna, lo que podría sesgar las medidas de simetría de los picos.

Se utilizó el factor de cola (TF) como determinante de la actividad ácido/base del pentaclorofenol y la benzidina. A partir de los requisitos del método 8270D, el TF medido al 10 % de la altura del pico para el ion de cuantificación extraído no debe ser superior a 2. Para el pentaclorofenol y la benzidina, los factores de cola medidos fueron 1,0 y 0,8, respectivamente.

Se utilizó el porcentaje de descomposición del 4,4'-DDT para determinar el carácter inerte del sistema. Según el método 8270D, la suma combinada de la superficie de los iones extraídos para el 4,4'-DDD y el 4,4'-DDE no debe superar el 20 %. El porcentaje de descomposición supuso una medida del 1,4 % en el sistema GC Agilent 9000 Intuvo.

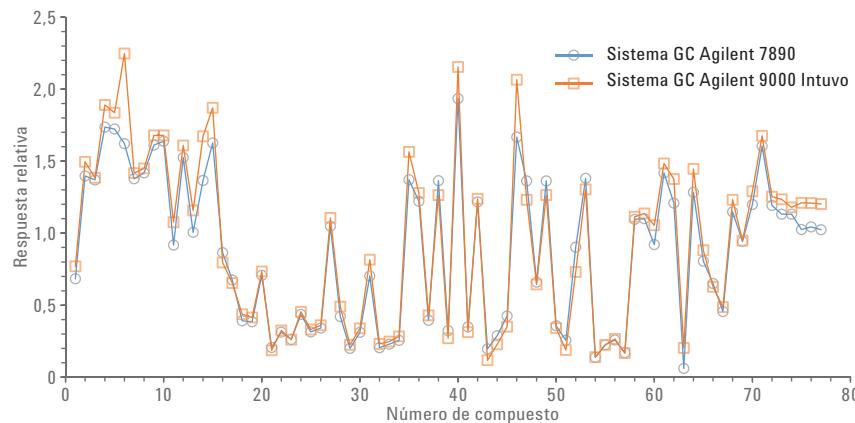


Figura 5. Comparación de la respuesta relativa para los SVOC en un sistema GC Agilent 9000 Intuvo y un sistema GC Agilent 7890.

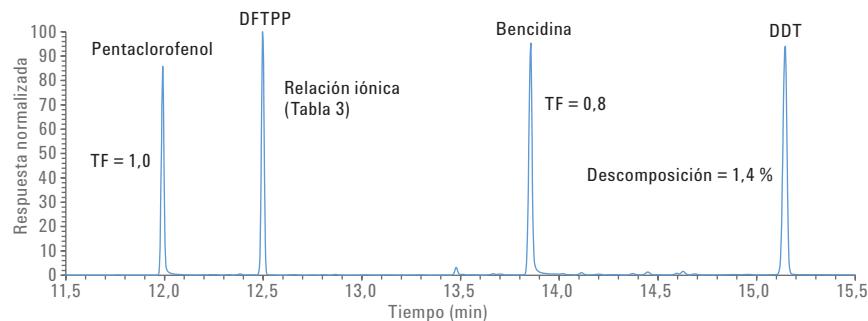


Figura 6. Cromatograma de una mezcla de sintonización con el método 827D en el sistema GC Agilent 9000 Intuvo.

La Tabla 3 enumera las relaciones iónicas del DFTPP medidas junto con las relaciones e intervalos especificados por el método 8270D. Todas las relaciones medidas se encuentran dentro de los límites requeridos.

El sistema GC Agilent 9000 Intuvo superó con facilidad las métricas de conformidad del sistema tal y como se especifican en el método 8270D.

### Requisitos de calibración

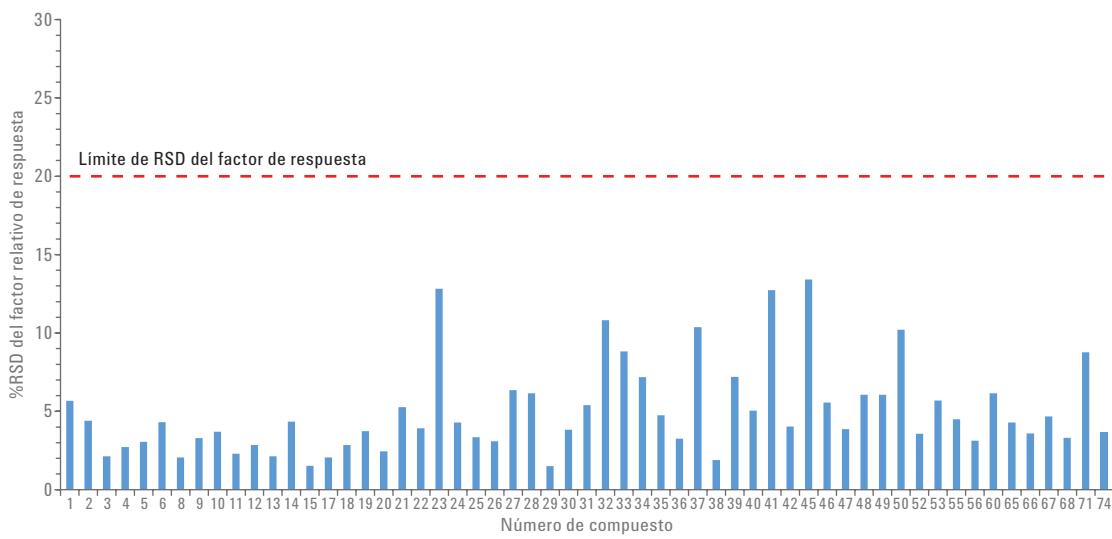
La calibración es, tal vez, el requisito más difícil de lograr y mantener con el método 8270D. La lista de compuestos diana comprende una amplia gama de moléculas ácidas, básicas y neutras. El tipo y el intervalo de calibración para un analito seleccionado se basa en gran medida en la sensibilidad del instrumento y en la naturaleza del compuesto. Algunos compuestos son más sensibles a la actividad de la superficie, a las condiciones térmicas o a la eficiencia de detección. Debido a esto, se aceptan diversos métodos de calibración para la cuantificación.

La calibración más sencilla y más aplicada se basa en el factor de respuesta promedio. Según el método, debe utilizarse un mínimo de cinco niveles de patrón y la desviación estándar relativa (RSD) en los factores de respuesta debe estar dentro de un margen de  $\pm 20\%$ . La Figura 7 muestra el porcentaje de RSD alcanzado para 57 de los 77 compuestos

en un intervalo de 0,1 a 100  $\mu\text{g/ml}$  utilizando 14 niveles de calibración (con la excepción del número 23, ácido benzoico, con una calibración de 4 a 100  $\mu\text{g/ml}$  en ocho niveles). Se utilizó un total de 14 niveles de calibración para determinar con precisión el intervalo lineal de cada analito. La RSD media de los 57 compuestos fue del 4,98 %.

**Tabla 3.** Comprobación de sintonización DFTPP.

Masa diana	Relativo a la masa	Límite inferior, %	Límite superior, %	Abn. rel. %	Pasa/Falla
51	442	10	80	31,1	Pasa
68	69	0	2	0	Pasa
70	69	0	2	0,4	Pasa
127	442	10	80	39,4	Pasa
197	442	0	2	0	Pasa
198	442	50	100	84	Pasa
199	198	5	9	6,1	Pasa
275	442	10	60	22,4	Pasa
365	198	1	100	4,2	Pasa
441	442	0	24	15,4	Pasa
442	442	100	100	100	Pasa
443	442	15	24	18,7	Pasa



**Figura 7.** Porcentaje de RSD en el factor de respuesta promedio para la calibración hasta 100  $\mu\text{g/ml}$ .

Ciertos compuestos con mayor sensibilidad, como los PAH, tienden a sobrecargar la fase estacionaria y saturar el detector a altas concentraciones. En este caso, el límite superior de calibración se redujo a 50 µg/ml para lograr satisfacer los criterios de calibración utilizando factores de respuesta promedio. La Figura 8 muestra el porcentaje de RSD para 14 de los 77 compuestos en un intervalo de 0,1 a 50 µg/ml utilizando 12 niveles de calibración (con la excepción del número 69, benz[a] antraceno, con una calibración de 0,8 a 50 µg/ml en 10 niveles). La RSD media de los 14 compuestos fue del 4,10 %.

Algunos compuestos que son activos o lábiles tienden a tener factores de respuesta que varían en función de la concentración. Con estos analitos, el método 8270D permite el ajuste de curvas para la calibración. El método estipula que el coeficiente de correlación (*R*) debe ser superior a 0,99 y que la concentración calculada del patrón más bajo debe estar dentro de un margen de  $\pm 30$  % de la concentración real. En la Tabla 4 se indican los resultados de la calibración para los seis compuestos restantes de los 77 mediante una regresión lineal ponderada de mínimos cuadrados con un factor de ponderación de  $1/x$ . En todos los casos se cumplieron los criterios de calibración especificados. Debe tenerse en cuenta que el intervalo de calibración se seleccionó con objeto de lograr el rango dinámico más amplio al tiempo que se satisfacen los criterios de calibración con un modelo lineal. La desviación porcentual del nivel de patrón más bajo estaría más cerca de cero si el rango dinámico se redujera o si se utilizara un modelo de calibración de orden superior.

### Estudio de la matriz

Para medir la durabilidad del sistema GC Agilent 9000 Intuvo, se llevó a cabo un ciclo iterativo de inyecciones de matriz y controles de rendimiento. Normalmente, los laboratorios de ensayos medioambientales realizan

el mantenimiento preventivo (por ejemplo, sustitución del liner o recorte de columnas) a intervalos periódicos. Esto se hace para mantener la conformidad del sistema y la integridad de la calibración durante un período de tiempo prolongado al evitar la contaminación de la columna y de la fuente.

Sin embargo, en este estudio se utilizó una estrategia de prueba en la que se inyectaron muestras de la matriz hasta que dejaban de ser adecuadas o fallaban las calibraciones, y luego se devolvieron a su uso con ayuda del mantenimiento correctivo. La Figura 9 muestra un diagrama de flujo que ilustra el esquema de pruebas.

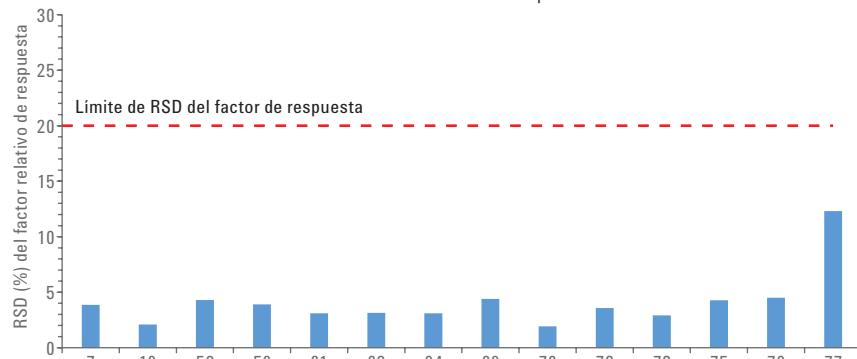


Figura 8. Porcentaje de RSD en el factor promedio de respuesta para la calibración hasta 50 µg/ml.

Tabla 4. Resultados de calibración con una regresión de mínimos cuadrados ponderada.

Compuesto n.º	Compuesto	R <sup>2</sup>	Intervalo de calibración (µg/ml)	Diferencia en porcentaje del patrón de nivel mínimo (se requiere un $\pm 30$ %)
43	2,4-dinitrofenol	0,9984	1,6-100	23,9
44	4-nitrofenol	0,9994	0,8-100	22,9
51	4,6-dinitro-2-metilfenol	0,9991	0,8-100	-1,3
54	2,4,6-tribromofenol	0,9997	0,8-100	12,4
57	Pentaclorofenol	0,9992	0,8-100	23,4
63	Bencidina	0,9966	4-100	16,5

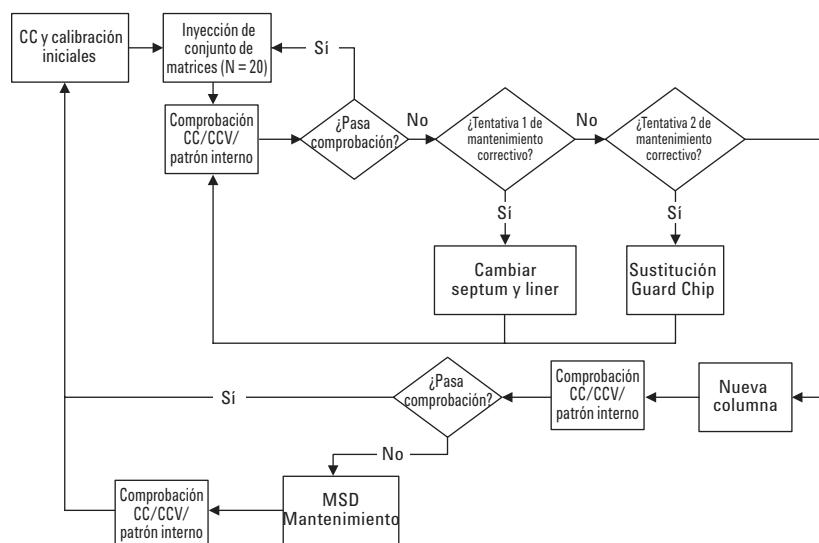


Figura 9. Esquema de análisis del estudio de la matriz.

El estudio de pruebas se realizó mediante comprobaciones del rendimiento entre 20 inyecciones de matriz. La comprobación consistió en tres mediciones relacionadas con las especificaciones presentadas en el método 8270D, incluido:

- **CC:** Relaciones de sintonización correctas del DFTPP, factores de cola para la bencidina y el pentclorofenol inferiores a 2 y un porcentaje de descomposición para el 4,4'-DDT inferior al 20 %.
- **CCV:** La deriva de la calibración de punto medio está dentro de un margen de  $\pm 20$  % para más del 10 % de los compuestos diana.
- **Patrón interno:** Verificar que el área de la deriva del área del pico de patrón interno esté dentro de  $\pm 50$  %.

Para comenzar el estudio, el sistema se calibró usando los compuestos indicados en la Tabla 1 y los parámetros del método 8270D mostrados en la Tabla 2. La muestra de matriz fue suministrada por ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN) y estaba compuesta de varias muestras de suelo extraídas con diclorometano y combinadas. El extracto compuesto era representativo de la muestra de matriz más pesada que se encuentra normalmente en el laboratorio. La Figura 10 muestra que el extracto era opaco y contenía bastantes residuos de la matriz.

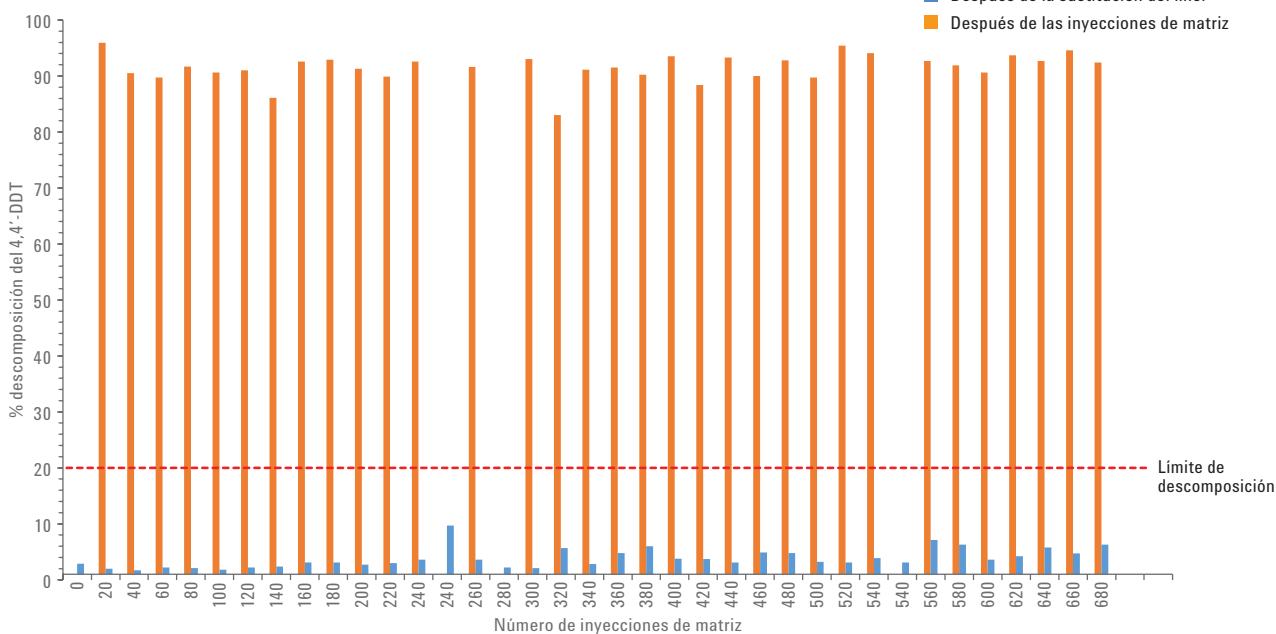


**Figura 10.** Extracto de suelo con diclorometano.

## Resultados del estudio

### Resultados del CC

Se realizó un total de 680 inyecciones de matriz en el transcurso del estudio. Después de cada intervalo de 20 inyecciones de muestra, la carga de la matriz fue suficiente para causar una descomposición casi completa del 4,4'-DDT. Siguiendo el protocolo de análisis, el liner y el séptum fueron reemplazados, y el sistema fue sometido a una repetición de la prueba. Después de la sustitución del liner, el porcentaje de descomposición cayó por debajo del 20 % (Figura 11).



**Figura 11.** Descomposición y recuperación del DDT después de la sustitución del liner (azul) y después de la inyección de matriz (naranja).

La Figura 12 muestra un liner después de 20 inyecciones de extracto de suelo. Hay una capa de residuos de suelo claramente visible depositada sobre la lana de vidrio. Este residuo fue probablemente la causa de la descomposición del 4,4'-DDDT desde que la sustitución del liner permitió reducir la descomposición por debajo del 20 %. El envase de lana de vidrio fue suficiente para proteger el sistema de la contaminación por partículas.

Además del 4,4'-DDT, la muestra de CC contiene pentaclorofenol y bencidina. La Figura 13 muestra el factor de cola para la bencidina y el pentaclorofenol medido después de la sustitución del liner. De 180 a 240 inyecciones de matriz, el factor de cola de la bencidina aumentó de 1,0 a 1,8, cerca del límite de 2. La sustitución del liner no fue suficiente para reducir el factor de cola. Siguiendo el protocolo del estudio, se reemplazó el chip Intuvo Guard Chip y se volvió a probar el sistema, tras lo cual el factor de cola de la bencidina se redujo a 1,2. Después de 520 inyecciones, el factor de cola de la bencidina aumentó a 1,7. En este caso, la sustitución del liner fue suficiente para reducir el factor de cola a 1.

## Resultados de CCV

De acuerdo con el método 8270D, cada 12 horas es necesario verificar la calibración inyectando un patrón en el punto medio del intervalo de calibración. La concentración calculada debe estar dentro de un margen de  $\pm 20\%$  de la concentración real para que la curva sea validada. Si más del 20 % de los compuestos no supera la comprobación de calibración de  $\pm 20\%$ , el sistema se considera inadecuado y deben adoptarse medidas correctoras. En este estudio, se estableció un límite de actuación correctiva más riguroso, con un índice de fallos del 10 % para los 77 compuestos diana y sustitutos (es decir, 7 compuestos que dejen de superar el CCV). En la Figura 14 se muestran los resultados del CCV. Después de cada

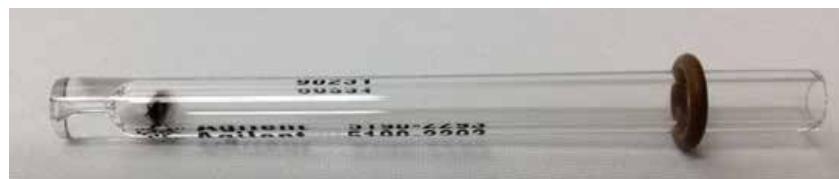


Figura 12. Liner empaquetado con lana de vidrio tras 20 inyecciones de matriz.

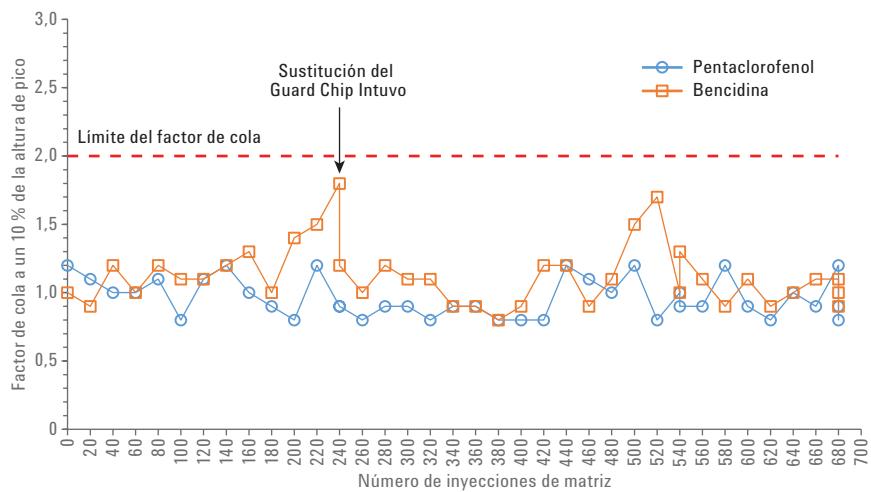


Figura 13. Mediciones del factor de cola después de la sustitución del liner para el pentaclorofenol y la bencidina.

20 inyecciones de matriz, el número de compuestos que fallan en la calibración supera el límite del 10 %. Después de la sustitución del liner, el número de compuestos que fallaron en la calibración cayó por debajo del 10 %.

La Figura 14 también muestra la sustitución del chip Intuvo Guard Chip después de 240 inyecciones de

matriz activadas por el factor de cola de la bencidina (Figura 13). Como se indica en la Figura 14, un compuesto, el hexaclorociclopentadieno, falló en la comprobación de CCV incluso después de sustituir el chip Intuvo Guard Chip. Aunque el porcentaje de error disminuyó de -31,3 % a -26,7 %, la sustitución del chip Intuvo Guard Chip no bastó para

situar el porcentaje de error por debajo del 20 %. La sensibilidad de este compuesto a la matriz puede utilizarse como indicador para determinar la frecuencia de sustitución del chip Intuvo Guard Chip. La Figura 15 muestra un gráfico de las comprobaciones del CCV para el hexaclorociclopentadieno en función del número de inyecciones de matriz.

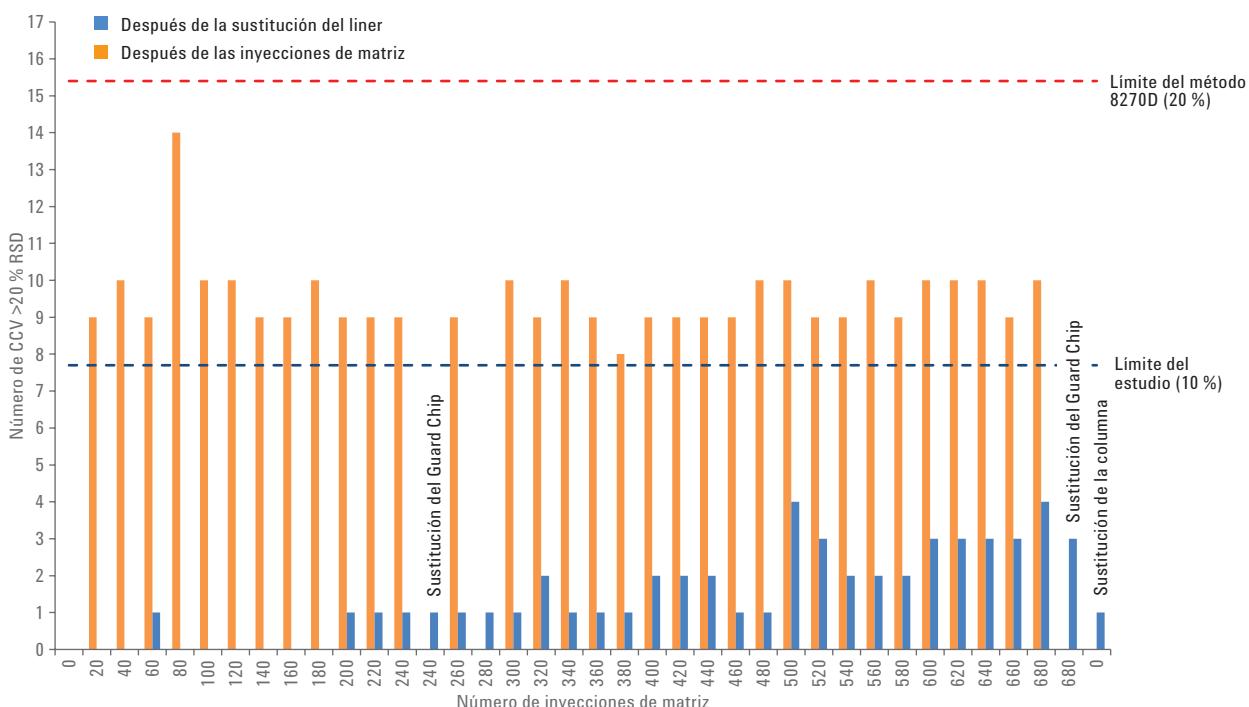


Figura 14. Número de fallos de CCV después de la sustitución del liner (azul) y después de la inyección de matriz (naranja).

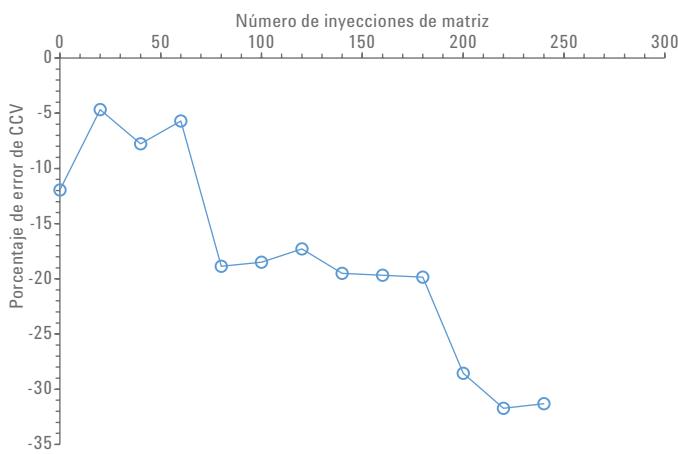


Figura 15. Porcentaje de fallo de comprobación de CCV para el hexaclorociclopentadieno.

Con base en estos datos, se puede estimar un ciclo de mantenimiento preventivo para la sustitución del chip Intuvo Guard Chip después de cada 60 inyecciones de matriz. Considerando que el extracto contenía bastantes residuos de la matriz, se puede suponer que esta frecuencia de sustitución del Intuvo Guard Chip sería suficiente para la mayoría de matrices de suelo.

Para medir el nivel de contaminación del sistema como resultado de una carga pesada de la matriz, se continuó con las inyecciones de matriz. Aunque no se alcanzó el umbral del 10 % en las 680 inyecciones, se concluyó el estudio. La Figura 14 muestra que la sustitución del liner después de la inyección número 680 permitió reducir los 10 fallos de CCV a cuatro. La sustitución del chip Intuvo Guard Chip permitió una reducción adicional de cuatro a tres fallos de CCV. La sustitución de la columna permitió una restauración completa del sistema. El único compuesto que produjo un fallo después de la sustitución de la columna fue la bencidina, que dio una respuesta mayor que la calibración inicial (Figura 16). Esto indica que la causa de estos fallos del CCV se limitaba a la columna, y no afectó a la ruta de flujo o a la fuente de iones.

## Resultados del patrón interno

El método 8270D exige que el factor de variación en el ámbito de los patrones internos no supere un factor de 2. Si lo hace, el sistema no es adecuado para el análisis y se deben adoptar medidas correctivas. Normalmente, la pérdida de respuesta en el patrón interno se debe a la contaminación de la fuente de iones. La Figura 17 muestra el área normalizada para los patrones internos en más de 680 inyecciones después de la sustitución del liner. A lo largo del estudio, el área interna se mantuvo dentro del intervalo especificado.

## Comparación con el sistema GC 7890A Agilent

A modo de referencia, se realizaron tres estudios de matriz similares en el GC 7890A acoplado a un MSD 5977 mediante el protocolo que se muestra en la Figura 9. En la Tabla 5 se muestran los resultados. Resulta interesante que el comportamiento del GC 7890A combinado con un MSD 5977 se mostró significativamente distinto al del sistema GC Agilent 9000 Intuvo. Para

las columnas número 1 y 3, el mecanismo del fallo fue una combinación de respuestas de patrón interno inferiores al 50 % (que se solucionaron con la limpieza de la fuente de iones) y un fallo superior al 10 % en los controles de CCV (que no se pudieron solucionar realizando tareas de mantenimiento del inyector ni con el recorte de la columna). En la columna 2, el mecanismo de fallo fue el resultado de un fallo superior al 10 % en los controles CCV.

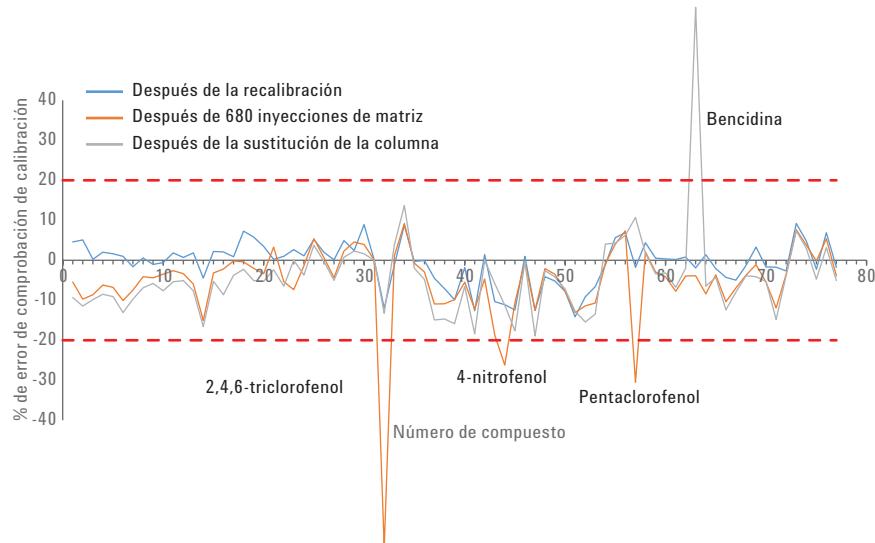


Figura 16. Comprobaciones de calibración tras la calibración inicial después de 680 inyecciones de matriz y de la sustitución de la columna.

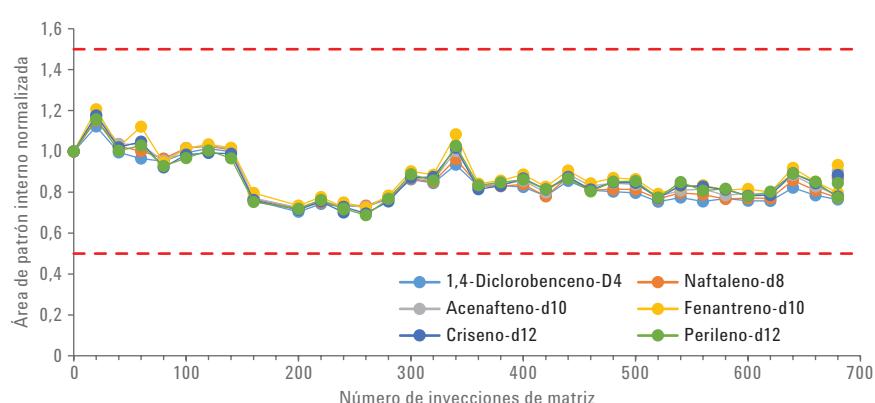


Figura 17. Área de pico de patrón interno normalizada por medio de 680 inyecciones de matriz.

Tabla 5. Resultados del sistema GC Agilent 7890A combinados con un estudio de MSD Agilent 5977.

Número de columna	Número de liners y séptums sustituidos	Número de sellos de inyector sustituidos	Número de recortes de columna (30,5 cm cada vez)	Número total de inyecciones de matriz
1	12	2	6	240
2	4	2	5	80
3	6	3	4	120

Otra diferencia en la realización del mantenimiento en el GC 7890 respecto del GC Intuovo 9000 es que el chip Intuovo Guard Chip puede remplazarse más rápidamente y con mayor seguridad en el GC Intuovo 9000 en comparación con el recorte de columna en el GC 7890. Además, el recorte de columna del GC 7890 requirió un reajuste de las ventanas de tiempo de retención después de que se eliminara una parte importante de la columna. Esto no ocurrió con la sustitución del Intuovo Guard Chip. La Figura 18 muestra el cambio en el tiempo de retención después de la sustitución de un Intuovo Guard Chip en el GC 9000 Intuovo frente al recorte de 30,5 cm de la columna en un GC 7890. El cambio en los tiempos de retención es claramente visible después del recorte en el GC 7890 frente a la sustitución del chip Intuovo Guard Chip en el GC 9000 Intuovo, donde las superposiciones son prácticamente idénticas.

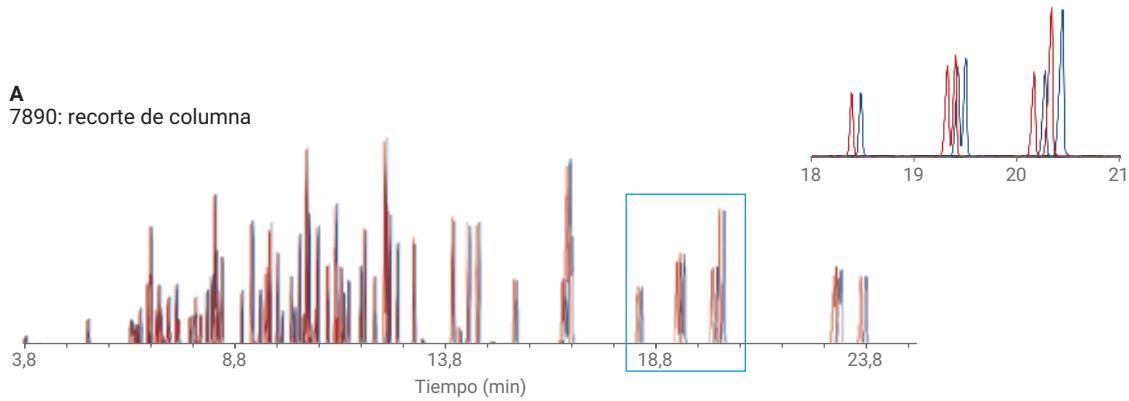
## Conclusión

Este estudio demuestra la idoneidad del sistema GC Agilent 9000 Intuovo para el análisis de SVOC. El sistema GC Agilent 9000 Intuovo puede satisfacer con facilidad los requisitos de rendimiento especificados por el método 8270D de la USEPA. Comparado con el sistema GC Agilent 7890, el sistema GC Agilent 9000 Intuovo dio resultados equivalentes en términos de tiempo de retención relativo y respuesta relativa. Además, las inyecciones repetitivas de un extracto de suelo mostraron la capacidad del sistema GC Agilent 9000 Intuovo para afrontar una complejidad sustancial de la matriz, y fue más fácil de mantener que el GC 7890. La sustitución del Intuovo Guard Chip fue más adecuada que el recorte de columnas en términos de tiempo de mantenimiento y no requirió ajuste del tiempo de retención.

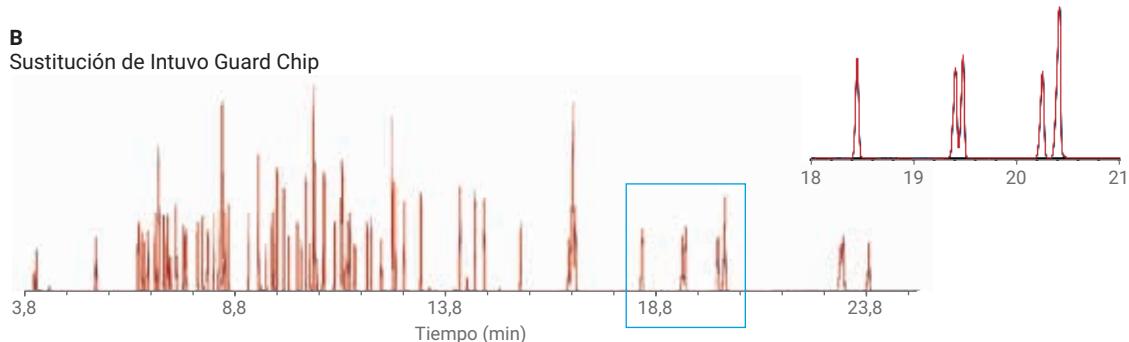
## Agradecimientos

El autor desea agradecerle a John Romesburg su importante contribución a este estudio, a ESC Lab Sciences la donación de extractos de la matriz y a Michael Szelewski su asesoramiento en análisis medioambiental.

**A**  
7890: recorte de columna



**B**  
Sustitución de Intuovo Guard Chip



**Figura 18.** Comparación del recorte de la columna 7890 y la sustitución del Guard Chip en un Intuovo 9000.

## Referencias

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies Based on Gas Chromatography-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry*; Ferrer, I.; Thurman, M. Eds.; Elsevier Oxford, 2013; Vol. 61, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February 2007.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2016, 2018  
Impreso en EE. UU., 17 de octubre de 2018  
5991-7256ES