

Análisis de compuestos orgánicos volátiles en suelos y sedimentos empleando el muestreador de espacio de cabeza Agilent 8697

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co., Ltd, China

Resumen

En esta nota de aplicación se describe el análisis de compuestos orgánicos volátiles en suelos y sedimentos empleando el muestreador de espacio de cabeza Agilent 8697, el sistema GC 8860 y el sistema GC/MSD 5977B. Se ha evaluado con buenos resultados el rendimiento del sistema en términos de reproducibilidad, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación e índice de recuperación del método. La reproducibilidad del área estuvo en el intervalo del 1,0 al 4,3 %; los límites de detección y de cuantificación en el blanco de arena de cuarzo estuvieron entre 0,51 y 1,21 µg/kg y entre 1,7 y 4,1 µg/kg, respectivamente. El índice de recuperación para las muestras de suelo en las concentraciones marcadas de 50 y 125 µg/kg fue del 78,2 al 125,9 % y del 71,7 al 108,7 %. La linealidad en todo el rango de concentración analizado fue excelente, con un valor de R^2 superior a 0,996 para todos los componentes. Los resultados de la prueba cumplieron o superaron los requisitos de la norma china HJ 642-2013.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) se utilizan ampliamente en muchas industrias como disolventes o intermediarios químicos. Los VOC fugados o expulsados a los residuos industriales contaminan el suelo y los sedimentos por donde fluyen las aguas residuales. Considerando que muchos VOC suponen efectos adversos sobre el medio ambiente y que la descontaminación de suelos es costosa, las decisiones relativas a la relevancia de la contaminación y la limpieza deben fundamentarse en una medida precisa de los VOC. En China, la ley de prevención de contaminación de suelos fue aprobada el 31 de agosto de 2018 por la Asamblea Popular Nacional de China como la primera ley marco global para tratar la contaminación de suelos, creando nuevas obligaciones y potenciales responsabilidades para los titulares de derechos de uso de las tierras. La ley requiere que los titulares de derechos de uso de las tierras investiguen el estado de los suelos tras la identificación por parte del gobierno de un riesgo de contaminación del suelo.

Para la medida de contaminación por VOC en el suelo y en los sedimentos se utiliza el método de espacio de cabeza o el de purga y trampa, en función de la concentración de la muestra. El método de espacio de cabeza estático se caracteriza por un funcionamiento sencillo y una buena reproducibilidad, permite el uso de un muestreador automático y minimiza el arrastre.

La norma china HJ 642-2013 es una norma de protección medioambiental para la determinación de VOC en suelos y sedimentos mediante GC/MS con espacio de cabeza. Ofrece directrices para la preparación de VOC en suelos y sedimentos si se emplea un método de espacio de cabeza.

El muestreador de espacio de cabeza 8697 es una plataforma que puede introducir los VOC presentes en suelos y sedimentos en un instrumento de GC o en una plataforma de GC/MSD para su análisis, como requiere la norma HJ 642-2013. El muestreador de espacio de cabeza 8697 presenta características inteligentes desarrolladas para mejorar la experiencia

del usuario y aumentar su capacidad de diagnóstico. El muestreador de espacio de cabeza 8697 se conecta con sistemas GC inteligentes Agilent, incluidos los GC 8860, 8890 y 9000 Intuvo con comunicación integrada. Los usuarios pueden acceder a la interfaz del navegador del GC inteligente o de la estación de trabajo para configurar o cambiar los parámetros del espacio de cabeza. En comparación con los productos de espacio de cabeza anteriores, el muestreador de espacio de cabeza 8697 presenta funciones de diagnóstico más automatizadas, que se pueden ejecutar desde la interfaz del navegador del sistema GC. Con la ayuda de este proceso de diagnóstico iniciado por el usuario, es fácil de saber si el muestreador de espacio de cabeza 8697 se encuentra en perfecto estado y listo para el análisis de muestras. Unas directrices claras en la interfaz del muestreador, en formatos de texto o de imagen, facilitan el mantenimiento o la resolución de problemas del espacio de cabeza. Además de las características inteligentes de mantenimiento y diagnóstico, el muestreador de espacio de cabeza 8697 proporciona una capacidad para 48 viales y un horno para viales con baño de aire de 12 posiciones que ofrece un control preciso de la temperatura de cada muestra a lo largo de su tiempo de equilibrio, lo que satisface los requisitos en cuanto a número de muestras de rutina analizadas en la mayoría de los laboratorios de análisis comerciales.

En esta nota de aplicación, se analizaron los VOC en suelo en el espacio de cabeza 8697/sistema GC 8860/plataforma GC/MSD 5977B siguiendo la norma china HJ 642-2013. Se evaluaron la linealidad, reproducibilidad, límite de detección y límite de cuantificación para los 36 VOC diana, con el fin de mostrar el excelente rendimiento del sistema para el análisis de VOC.

Experimental

Productos químicos y patrones

Solución madre: Se usó una mezcla de 36 compuestos orgánicos volátiles (VOC) en metanol a 1.000 mg/l; patrón de calibración interno de fluorobenceno, clorobenceno- d_5 y 1,2-diclorobenceno- d_4 en metanol a 2.000 mg/l; y 2.000 mg/l de patrón de sustitución de tolueno- d_8 y 4-bromofluorobenceno en metanol.

Modificador de matriz: Se ajustaron 500 ml de agua sin compuestos orgánicos a pH ≤ 2 mediante ácido fosfórico, y se saturó con cloruro sódico de calidad analítica.

Solución de trabajo: Las soluciones madre de VOC y sustitución se mezclaron y diluyeron con metanol hasta 10 mg/l como solución de trabajo. La solución madre de patrón interno se diluyó hasta 50 mg/l con metanol para su posterior uso.

Preparación de patrones de calibración y muestras de suelo

Se pesaron 2 g de arena de cuarzo. La arena y 5 ml de modificador de matriz se añadieron a un vial para espacio de cabeza de 20 ml. Se marcó el modificador rápidamente con alícuotas de VOC/sustitutos y con soluciones de trabajo del patrón interno; a continuación, los viales se sellaron inmediatamente y se agitaron para mezclar bien el patrón. Los patrones de calibración finales se prepararon aproximadamente a 4, 10, 20, 50 y 100 $\mu\text{g/l}$, y los patrones internos se marcaron con la concentración de 50 $\mu\text{g/l}$.

Se pesaron 2 g de muestra de suelo en un vial de muestras de 20 ml. Se añadieron 5 ml de modificador de matriz y posteriormente se marcó con 50 $\mu\text{g/l}$ de patrón interno. A continuación, el vial se selló rápidamente y se agitó para mezclarlo bien.

Instrumentos y condiciones analíticas

Se incorporó un inyector split/splitless a un sistema GC 8860. El muestreador de espacio de cabeza 8697 se usó para extraer y transferir los VOC de la muestra al GC. El gas del espacio de cabeza de los viales de muestra atravesó la línea de transferencia del sistema 8697 y se introdujo en el inyector split/splitless antes de su separación en una columna analítica. A continuación, se analizó la muestra con un GC/MSD 5977B configurado con una fuente de iones de extracción inerte.

Para la adquisición de datos se utilizó el software de adquisición Agilent MassHunter Acquisition versión 10.0. Para la identificación de picos y la cuantificación se utilizaron los programas MassHunter Qualitative Analysis versión B.08.00 y MassHunter Quantitative Analysis versión B.08.00.

En la Tabla 1 se indican las condiciones analíticas.

Resultados y comentarios

De acuerdo con la norma HJ 642-2013, el rendimiento del MSD debe comprobarse diariamente para garantizar la validez y fiabilidad de los datos de la MS. Se sintonizó el detector MSD; el resultado de la sintonización se verificó mediante el análisis del gas de espacio de cabeza en un vial de 20 ml con 5 µl de patrón de BFB de 100 µg/ml, de acuerdo con el requisito de la norma HJ-642-2013 referente a la calidad del espectro de masas. En la Tabla 2 se muestra el resultado de la evaluación de la sintonía.

Tabla 1. Condiciones analíticas del sistema muestreador de espacio de cabeza Agilent 8697/GC Agilent 8860/GC/MSD Agilent 5977B.

Parámetros	Valores programados
Temperatura del inyector	250 °C
Liner	Liner de inyección Ultra Inert de 4 mm de d. i, split (ref. 5190-2295), lana de vidrio retirada
Flujo de la columna	Flujo constante: 1,2 ml/min
Relación de split	10:1
Programa del horno	40 °C (2 min), 8 °C/min hasta 90 °C (4 min), después 6 °C/min hasta 200 °C (10 min)
Columna	Columna para GC Agilent J&W DB-624, 60 m x 0,25 mm, 1,40 µm (ref. 122-1364)
Línea de transferencia de MSD	230 °C
Fuente MS	280 °C
Cuadrupolo de MS	150 °C
Factor de ganancia	1
Lente drawout	6 mm
Tamaño de loop del 8697	1 ml
Gas de presurización de vial	He
Temperatura del loop de HS	100 °C
Temperatura del horno de HS	80 °C
Temperatura de la línea de transferencia de HS	110 °C
Tiempo de equilibrio del vial	50 min
Tamaño del vial	20 ml, séptum de PTFE/silicona (ref. 8010-0413)
Agitación del vial	Nivel 7, 136 agitaciones/min con una aceleración de 530 cm/s ²
Modo de llenado del vial	Predeterminado
Presión de llenado del vial	15 psi
Modo de llenado del loop	Personalizado
Velocidad de rampa del loop	20 psi/min
Presión final del loop	9 psi
Tiempo de equilibrio del loop	0,1 min
Modo de control del portador	Controles para portador de GC
Venteo después de la extracción	Activo

Tabla 2. Evaluación de la conformidad de los resultados de etune del MSD.

Masa diana	Relativo a masa	Límite inferior (%)	Límite superior (%)	Abn. rel. (%)	Abn. total	Supera/ No supera
95	95	100	100	100	96.889	Supera
96	95	5	9	7,3	7.109	Supera
173	174	--	2	0	0	Supera
174	95	50	--	64,3	62.325	Supera
175	174	5	9	7,4	4.612	Supera
176	174	95	105	96,3	60.018	Supera
177	176	5	10	6,6	3.981	Supera

Los datos de los patrones de calibración se adquirieron en modo de monitorización de ion único (SIM). El cromatograma de iones totales (TIC) de la Figura 1 presenta la separación y detección para el patrón de 20 µg/l.

La reproducibilidad del instrumento se verificó basándose en la respuesta absoluta del analito. El rendimiento de la linealidad del sistema se verificó basándose en las concentraciones cuantificadas de los analitos, en lugar de en la respuesta absoluta del área, puesto

que HJ 642-2013 utiliza el método de cuantificación de patrón interno. Para evaluar la reproducibilidad se analizaron seis viales de calibrantes a 20 µg/l. % RSD de la respuesta de los 38 VOC (es decir, 36 analitos y 2 sustitutos) está en el rango del 1,0 al 4,3 % (Figura 2), lo que demostró la excelente precisión del muestreo y de la detección. Se evaluó la linealidad del instrumento de 4 a 100 µg/l en 5 ml de modificador de matriz con 2 g de arena de cuarzo como matriz de control, lo que corresponde a entre 10 y 250 µg/kg de analitos en las muestras reales. Todos los

componentes diana mostraron una buena linealidad, con coeficientes de correlación (R^2) de la fórmula de regresión superiores a 0,996. Las curvas de calibración de cuatro compuestos representativos que eluyen en las partes anterior, media y posterior del cromatograma se muestran en la Figura 3. Los resultados de linealidad se consiguieron en la lente drawout de 6 mm del detector selectivo de masas. Si se utilizaba una lente drawout de 3 mm, había varios compuestos con R^2 inferior a 0,99, lo que no cumplía el requisito de la norma HJ.

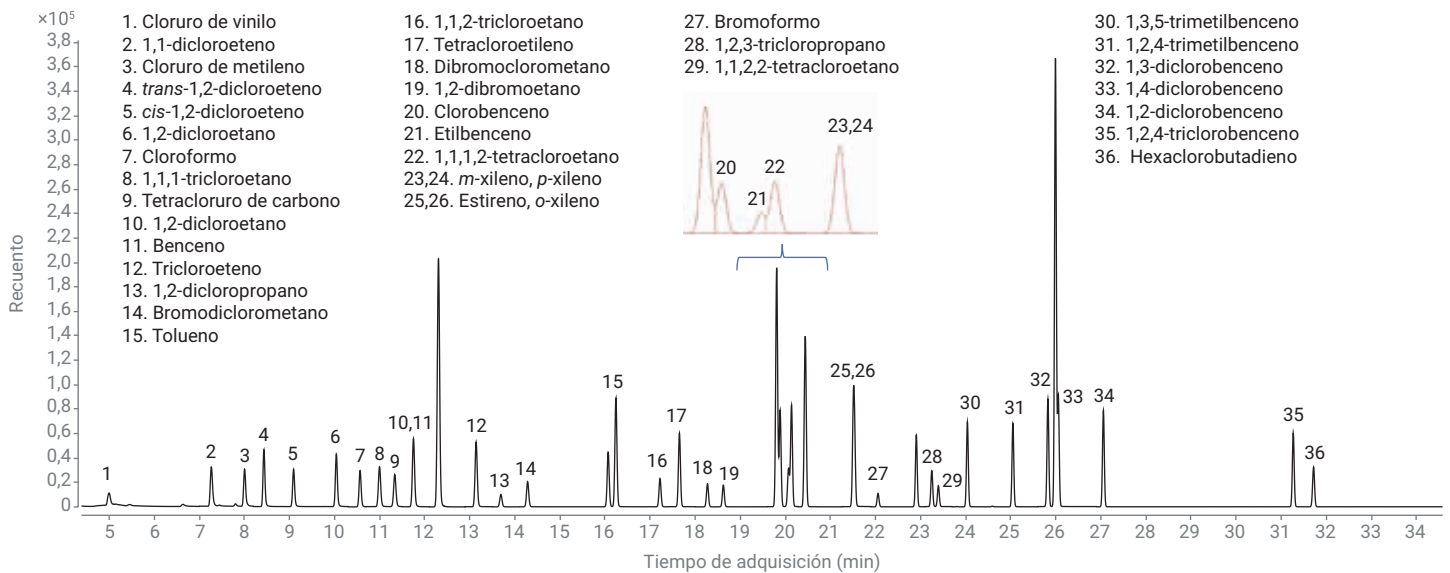


Figura 1. SIM de TIC del patrón de VOC a 20 µg/l en 5 ml de modificador de matriz.

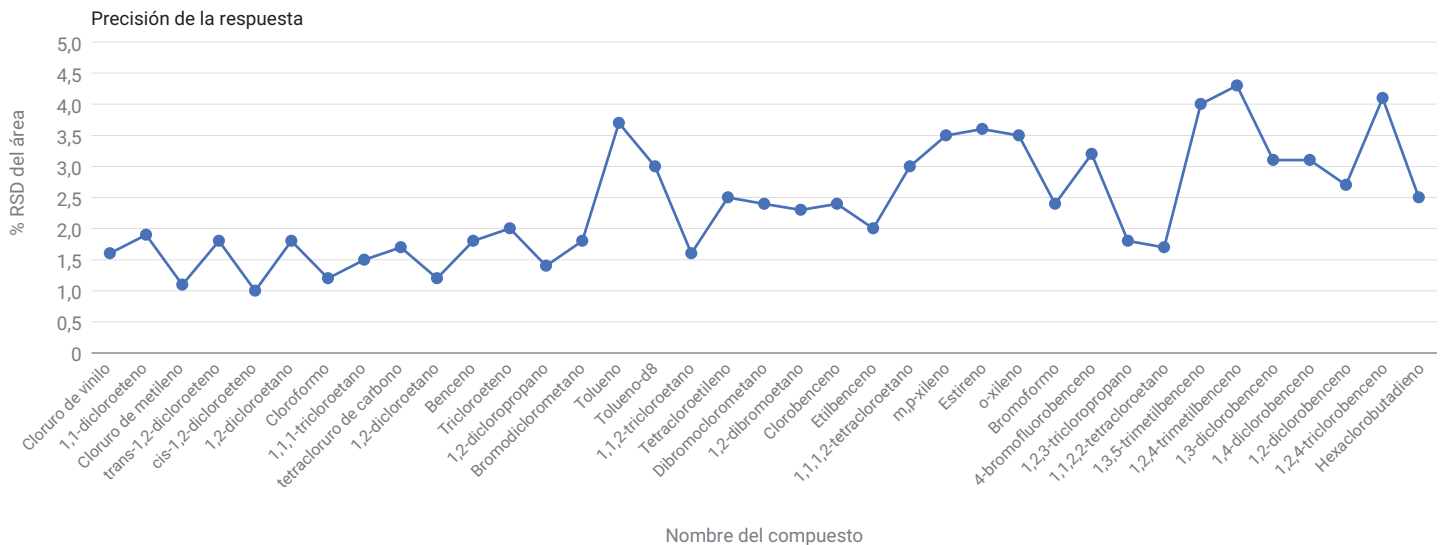


Figura 2. Precisión del área de seis viales de patrones de calibración de 20 µg/l en 5 ml de modificador de matriz.

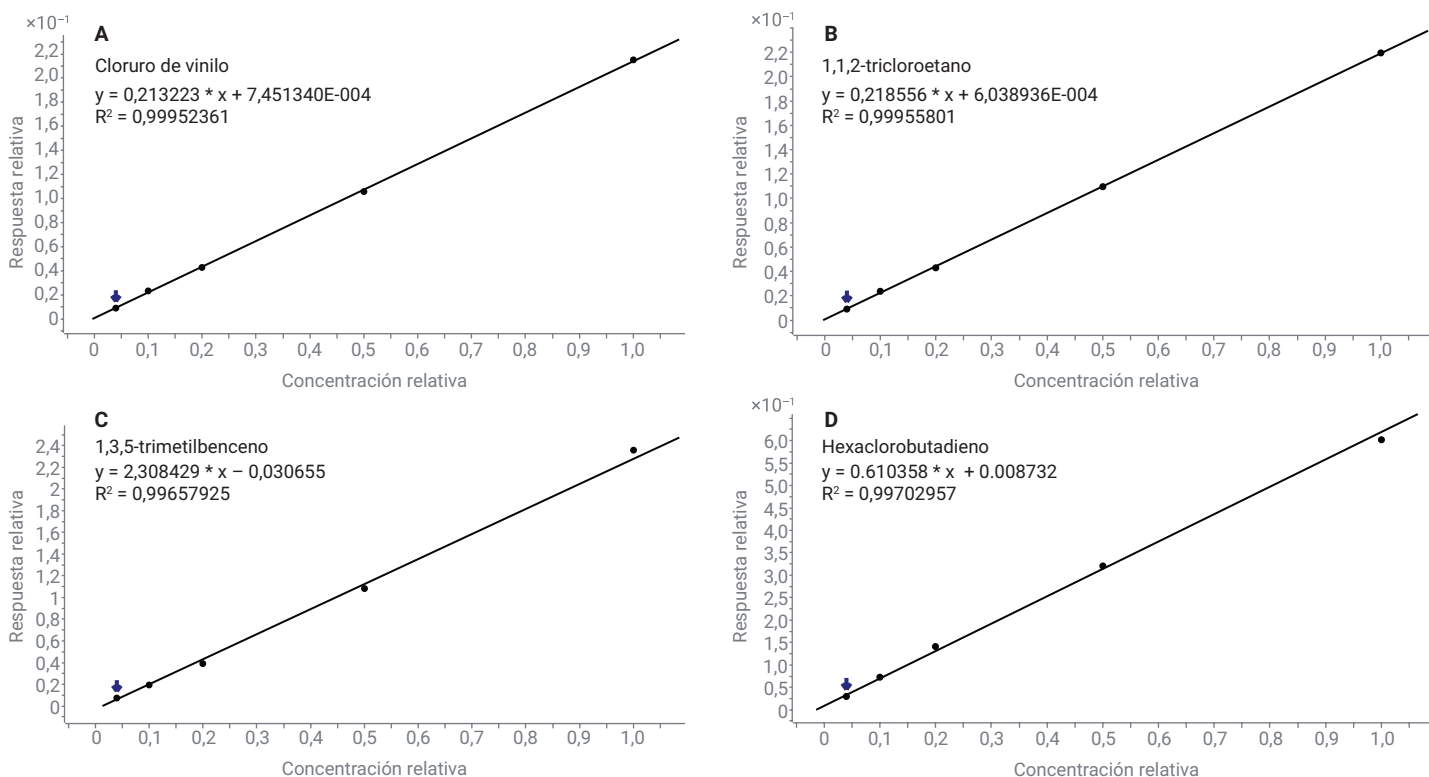


Figura 3. Curvas de calibración para compuestos representativos: (A) Cloruro de vinilo con $R^2 = 0,9995$; (B) 1,1,2-tricloroetano con $R^2 = 0,9995$; (C) 1,3,5-trimetilbenceno con $R^2 = 0,9965$; (D) hexaclorobutadieno con $R^2 = 0,9970$.

El rendimiento de recuperación del método se probó en 2 g de muestras de suelo real marcadas con 20 y 50 μl de patrones de calibración de 10 mg/l (correspondientes a 50 y 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de VOC en la muestra de suelo). Se analizó como blanco la muestra de suelo sin marcar y luego se utilizó la diferencia entre la muestra marcada y el blanco para el cálculo del índice de recuperación. En la Figura 4 se muestran los cromatogramas de un blanco de suelo y de dos muestras de suelo marcadas. El índice de recuperación del sustituto fue:

- 103,5 % para tolueno- d_8 y 109,7 % para 4-bromofluorobenceno a 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
- 93,6 % para tolueno- d_8 y 95,9 % para 4-bromofluorobenceno a 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Esto cumplía los requisitos de la norma sobre el índice de recuperación de sustitutos en muestras reales. Los índices de recuperación de 36 VOC diana estuvieron entre el 78,2 y el 125,9 % a 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y entre el 71,7 y el 108,7 % a 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Figura 5). Los índices de recuperación demostraron un rendimiento equivalente con los resultados de referencia en la norma HJ 642-2013.

Los límites de detección del instrumento (IDL) para 36 VOC diana y dos sustitutos se calcularon sobre la base de la precisión de la cuantificación de patrones a 4 $\mu\text{g}/\text{l}$ en ocho viales. En la Tabla 3 (Apéndice) se muestran los límites de detección y de cuantificación

del método convertido (utilizando los $\mu\text{g}/\text{kg}$ como unidad) en el blanco de arena de cuarzo basándose en el límite de detección del instrumento, como referencia de los límites de detección y de cuantificación en la muestra real de suelo o sedimento. Los límites de detección y de cuantificación para VOC en arena de cuarzo estuvieron entre 0,51 y 1,21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y entre 1,7 y 4,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente, suficientemente buenos como para detectar los VOC diana en el nivel de un solo dígito en $\mu\text{g}/\text{kg}$, tal como especifica el método HJ 642-2013.

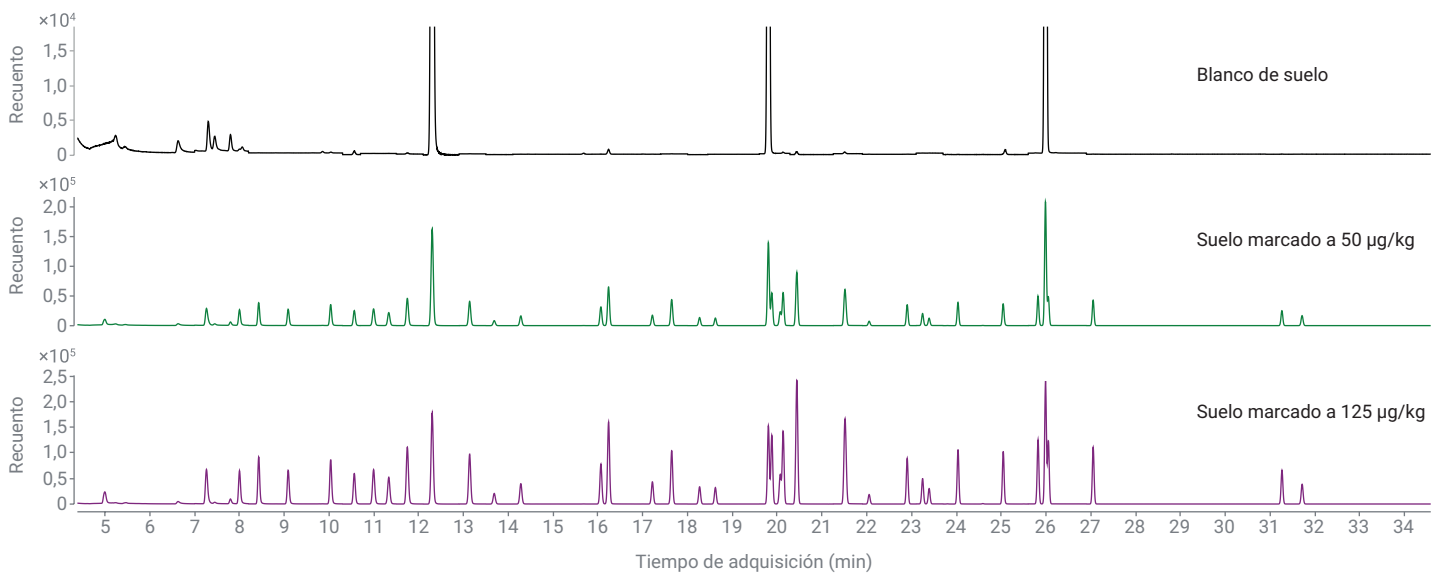


Figura 4. TIC de blanco de suelo y de muestras de suelo marcadas.

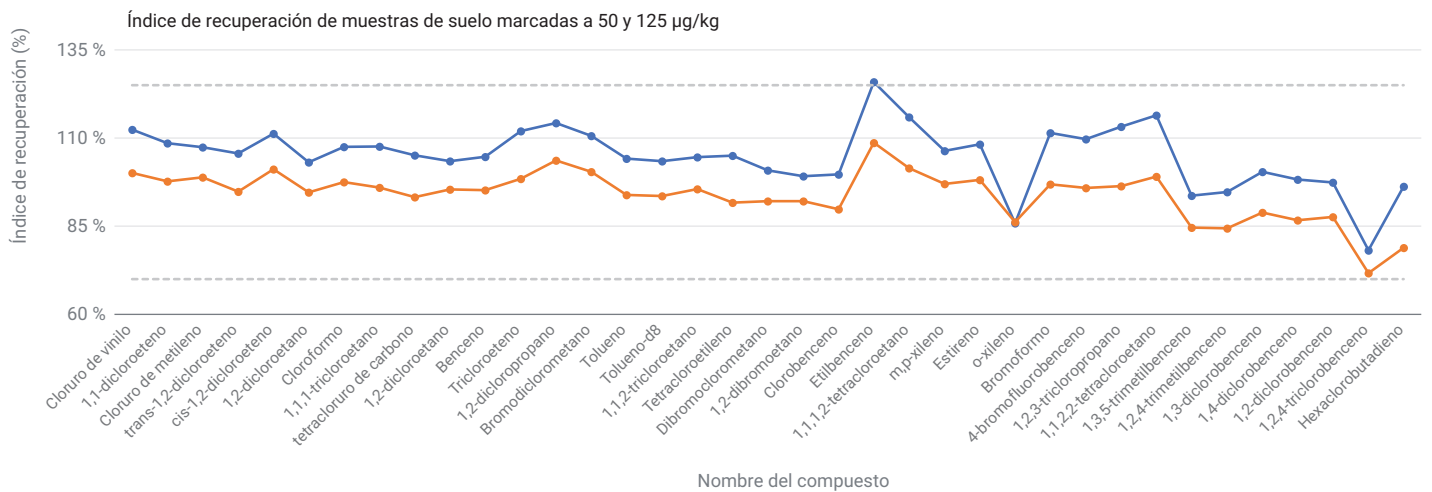


Figura 5. Índice de recuperación de muestras de suelo marcadas.

Conclusión

Esta nota de aplicación demuestra que el muestreador de espacio de cabeza 8697 es un medio excelente de introducir VOC atrapados en suelos y sedimentos en un sistema de GC para su identificación y cuantificación. La combinación del muestreador de espacio de cabeza 8697 con el sistema GC 8860 y el GC/MSD 5977B proporcionó una buena reproducibilidad, demostrada en una precisión de la respuesta de entre el 1,0 y el 4,3 % para 38 VOC. Las curvas de calibración de los compuestos diana en el rango de concentración analizado (de 4 a 100 µg/l) mostraron una linealidad satisfactoria, con todos los coeficientes de correlación superiores a 0,996. Los límites de detección y de cuantificación conseguidos en el sistema descrito mostraron un rendimiento equivalente al demostrado en la norma HJ 642-2013. El índice de recuperación de las muestras de suelo marcadas a 50 y 125 µg/kg fue del 78,2 al 125,9 % y del 71,7 al 108,7 %, lo que demostró que el muestreador de espacio de cabeza 8697 acoplado con el GC inteligente 8860 proporciona un análisis fiable y preciso de VOC en muestras reales de suelo y sedimentos.

Referencia

1. Norma China de Protección Medioambiental para la Industria HJ 642-2013: Suelos y sedimentos– Determinación de compuestos orgánicos volátiles–Método de cromatografía de gases con espacio de cabeza/masa. Ministerio Chino de Protección Medioambiental (publicado el 21 de enero de 2013).

Apéndice

Tabla 3. Linealidad del instrumento, LOD, precisión del área e índice de recuperación en las condiciones de funcionamiento aplicadas.

Nombre	TR/min	Fórmula de CF	R ² de CF	% RSD de la respuesta	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Índice de recuperación	
							50 µg/kg	125 µg/kg
Cloruro de vinilo	4,997	$y = 0,213223 * x + 7,451340E-004$	0,9995	1,6	1,22	4,05	112,4%	100,1%
1,1-dicloroetano	7,271	$y = 0,280056 * x + 0,002079$	0,9994	1,9	0,62	2,06	108,5%	97,7%
Cloruro de metileno	8,004	$y = 0,251349 * x + 0,002364$	0,9992	1,1	0,73	2,43	107,4%	98,9%
trans-1,2-dicloroetano	8,435	$y = 0,287348 * x + 0,002651$	0,9991	1,8	0,83	2,77	105,6%	94,8%
cis-1,2-dicloroetano	9,093	$y = 0,397743 * x + 0,003192$	0,9994	1	0,62	2,05	111,3%	101,2%
1,2-dicloroetano	10,040	$y = 0,297696 * x + 0,002091$	0,9994	1,8	0,75	2,48	103,1%	94,6%
Cloroformo	10,566	$y = 0,369739 * x + 0,005035$	0,9992	1,2	0,60	1,99	107,5%	97,5%
1,1,1-tricloroetano	10,999	$y = 0,329690 * x + 0,002463$	0,9995	1,5	0,62	2,06	107,6%	96,0%
Tetracloruro de carbono	11,336	$y = 0,318289 * x + 0,002059$	0,9996	1,7	0,57	1,89	105,1%	93,3%
1,2-dicloroetano	11,746	$y = 0,193792 * x + 0,001507$	0,9993	1,2	0,74	2,45	103,4%	95,4%
Benceno	11,750	$y = 1,051625 * x + 0,006656$	0,9996	1,8	0,72	2,41	104,7%	95,2%
Tricloroetano	13,141	$y = 0,360773 * x + 0,002391$	0,9996	2	0,65	2,15	112,0%	98,5%
1,2-dicloropropano	13,689	$y = 0,291754 * x + 8,914385E-004$	0,9998	1,4	0,65	2,16	114,3%	103,7%
Bromodichlorometano	14,281	$y = 0,338244 * x + 0,001356$	0,9997	1,8	0,65	2,15	110,6%	100,4%
Tolueno	16,069	$y = 1,164353 * x + 0,001734$	0,9997	3,7	0,85	2,85	104,2%	93,9%
Tolueno-d8	16,243	$y = 0,883187 * x - 1,193050E-004$	0,9995	3	0,83	2,76	103,5%	93,6%
1,1,2-tricloroetano	17,217	$y = 0,218556 * x + 6,038936E-004$	0,9996	1,6	0,67	2,24	104,6%	95,5%
Tetracloroetileno	17,652	$y = 0,384694 * x + 0,002042$	0,9997	2,5	0,68	2,26	105,0%	91,7%
Dibromoclorometano	18,272	$y = 0,287628 * x + 6,739824E-004$	0,9992	2,4	0,71	2,38	100,8%	92,1%
1,2-dibromoetano	18,622	$y = 0,236576 * x + 2,992586E-004$	0,9991	2,3	0,82	2,74	99,2%	92,1%
Clorobenceno	19,884	$y = 1,062315 * x + 0,003659$	0,9997	2,4	0,68	2,28	99,7%	89,8%
Etilbenceno	20,071	$y = 0,587171 * x + 0,002820$	0,9995	2	0,61	2,04	125,9%	108,7%
1,1,1,2-tetracloroetano	20,135	$y = 2,915519 * x - 0,001669$	0,9997	3	0,62	2,06	115,9%	101,5%
m,p-xileno	20,442	$y = 2,580795 * x - 0,023563$	0,9983	3,5	0,70	2,34	106,4%	97,0%
Estireno	21,510	$y = 1,204945 * x - 0,009297$	0,9989	3,6	0,69	2,29	108,2%	98,1%
o-xileno	21,537	$y = 1,637392 * x - 0,019908$	0,9974	3,5	0,79	2,64	85,9%	86,2%
Bromoformo	22,055	$y = 0,350684 * x + 1,159518E-005$	0,9990	2,4	0,78	2,61	111,5%	96,9%
4-bromofluorobenceno	22,902	$y = 0,892720 * x + 0,002945$	0,9998	3,2	0,75	2,49	109,7%	95,9%
1,2,3-tricloropropano	23,249	$y = 0,801680 * x + 0,002143$	0,9994	1,8	0,75	2,48	113,2%	96,4%
1,1,2,2-tetracloroetano	23,397	$y = 0,617940 * x + 0,001429$	0,9995	1,7	0,74	2,48	116,5%	99,1%
1,3,5-trimetilbenceno	24,037	$y = 2,308429 * x - 0,030655$	0,9966	4	0,72	2,41	93,7%	84,6%
1,2,4-trimetilbenceno	25,046	$y = 2,284967 * x - 0,033058$	0,9963	4,3	0,82	2,74	94,7%	84,4%
1,3-diclorobenceno	25,823	$y = 1,737283 * x + 0,007524$	0,9997	3,1	0,68	2,26	100,4%	88,9%
1,4-diclorobenceno	26,054	$y = 1,710684 * x + 0,009649$	0,9997	3,1	0,73	2,45	98,2%	86,7%
1,2-diclorobenceno	27,052	$y = 1,626089 * x + 0,010158$	0,9995	2,7	0,64	2,12	97,4%	87,6%
1,2,4-triclorobenceno	31,265	$y = 1,080196 * x + 0,006445$	0,9996	4,1	0,95	3,17	78,2%	71,7%
Hexaclorobutadieno	31,715	$y = 0,610358 * x + 0,008732$	0,9995	2,5	0,51	1,69	96,3%	78,9%

www.agilent.com/chem

DE4429.2920023148

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Impreso en EE. UU., 10 de marzo de 2021
5994-3073ES