

Análise de compostos orgânicos voláteis em solo e sedimentos usando o amostrador headspace Agilent 8697

Autor

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

Resumo

Esta nota de aplicação descreve a análise de compostos orgânicos voláteis em solo e sedimentos usando o amostrador headspace Agilent 8697, GC 8860 GC e sistema GC/MSD 5977B. O desempenho do sistema em termos de repetibilidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e taxa de recuperação do método foram avaliados com bons resultados. A repetibilidade da área estava na faixa de 1,0 a 4,3%; o LOD e LOQ no branco de areia de quartzo foi de 0,51 a 1,21 µg/kg e de 1,7 a 4,1 µg/kg, respectivamente. A taxa de recuperação para as amostras de solo em concentrações com adição de 50 e 125 µg/kg foi de 78,2 a 125,9% e 71,7 a 108,7%. A linearidade é excelente para toda a faixa de concentração testada, com o R^2 de todos os componentes acima de 0,996. Os resultados do teste atenderam ou excederam os requisitos da norma chinesa HJ 642-2013.

Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são amplamente usados em muitas indústrias como solventes ou intermediários químicos. Os VOCs presentes em vazamentos ou emitidos em resíduos industriais poluem o solo e os sedimentos pelos quais as águas residuais fluem. Considerando que muitos VOCs têm efeitos ambientais adversos e a remediação do solo é dispendiosa, as decisões relativas à importância da contaminação e da limpeza devem ser baseadas em medições precisas de VOC. Na China, a lei de prevenção da poluição do solo foi aprovada pelo Congresso Nacional do Povo, no dia 31 de agosto de 2018, como a primeira lei-quadro abrangente para lidar com a poluição do solo, criando novas obrigações e responsabilidades potenciais para os detentores de direitos de uso da terra. A lei exige que o detentor dos direitos de uso da terra investigue as condições do solo após o governo identificar risco de poluição do solo.

Os métodos headspace e purge and trap são utilizados para medição de contaminação de VOCs no solo e em sedimentos, sendo que o método utilizado depende da concentração da amostra. O método estático por headspace apresenta fácil operação e boa repetibilidade. Permite o uso de um amostrador automático e reduz o carryover.

A norma chinesa HJ 642-2013 é uma norma de proteção ambiental para determinação de VOCs em solo e sedimentos por GC/MS com headspace. Ela apresenta diretrizes sobre como lidar com a presença de VOCs em solo e sedimentos ao usar um método de headspace.

O amostrador headspace 8697 é uma plataforma que tem capacidade de introduzir VOCs presentes em solo e sedimentos em uma plataforma GC ou GC/MSD para análise, conforme exigido pela norma HJ 642-2013. O amostrador headspace 8697 possui recursos inteligentes desenvolvidos para melhorar a experiência do usuário e expandir a capacidade de diagnóstico.

O amostrador headspace 8697 se conecta a GCs inteligentes Agilent, incluindo o GC 8860, 8890 e 9000 Intuvo com comunicação integrada. Os usuários podem acessar a interface do navegador do GC inteligente ou da estação de trabalho para configurar ou definir os parâmetros do headspace. Comparado aos produtos headspace anteriores, o amostrador headspace 8697 tem funções de diagnóstico mais automatizadas, que podem ser executadas pela interface do navegador do GC. Com o auxílio desse processo de diagnóstico iniciado pelo usuário, é fácil saber se o amostrador headspace 8697 está em boas condições e pronto para a análise de amostras. A manutenção ou solução de problemas do headspace possui uma abordagem mais clara, fornecendo orientações na interface do navegador no formato de texto ou imagem. Além dos recursos de manutenção e diagnóstico inteligentes, o amostrador headspace 8697 oferece capacidade para 48 vials e forno de vials para banho de ar com 12 posições para controle preciso da temperatura de cada amostra ao longo de seu tempo de equilíbrio, que atendem ao requisito de produtividade das amostras de rotina para a maioria dos laboratórios de teste comerciais.

Nesta nota de aplicação, os VOCs no solo foram analisados na plataforma headspace 8697/GC 8860/GC/MSD 5977B, seguindo a norma chinesa HJ 642-2013. A linearidade, repetibilidade, LOD e LOQ para os 36 VOCs de interesse foram avaliados para demonstrar o excelente desempenho do sistema para análise de VOCs.

Experimento

Produtos químicos e padrões

Solução estoque: Uma mistura de 36 compostos orgânicos voláteis (VOCs) em metanol a 1.000 mg/L; padrões internos de calibração de fluorobenzeno, clorobenzeno- d_5 , e 1,2-diclorobenzeno- d_4 em metanol a 2.000 mg/L; e padrão surrogate de tolueno- d_8 e 4-bromofluorobenzeno em metanol a 2.000 mg/L foram usados.

Modificador de matriz: 500 mL de água livre de substâncias orgânicas foram ajustados para pH ≤ 2 com gotas de ácido fosfórico e saturados com cloreto de sódio em grau analítico.

Solução de trabalho: Os VOCs e as soluções estoque surrogate foram misturados e diluídos em metanol para 10 mg/L como a solução de trabalho. A solução estoque IS foi diluída para 50 mg/L em metanol para uso posterior.

Preparo dos padrões de calibração e das amostras de solo

Foram pesados 2 g de areia de quartzo. A areia e 5 mL do modificador de matriz foram adicionados a um vial de headspace de 20 mL. De forma rápida, alíquotas de VOCs/surrogates e soluções de trabalho IS foram adicionadas à solução modificadora e, em seguida, os vials foram vedados imediatamente e agitados para homogeneizar o padrão. Os padrões finais de calibração foram preparados aproximadamente na concentração de 4, 10, 20, 50 e 100 $\mu\text{g/L}$ e os padrões internos foram adicionados com concentração de 50 $\mu\text{g/L}$.

Foram pesados 2 g de amostra de solo em um vial de amostra de 20 mL. Foram adicionados 5 mL do modificador de matriz e, em seguida, o IS a 50 $\mu\text{g/L}$. O vial foi rapidamente vedado e agitado para que fosse bem homogeneizado.

Instrumentação e condições analíticas

Um GC 8860 foi equipado com um injetor de split/splitless. O amostrador headspace 8697 foi utilizado para extrair e transferir os VOCs da amostra para o GC. O gás presente no headspace dos vials de amostra passou pela linha de transferência do 8697 e entrou no injetor de split/splitless antes da separação na coluna analítica. A amostra foi então analisada usando um GC/MSD 5977B configurado com uma fonte de íons de extração inerte.

O software Agilent MassHunter Acquisition, versão 10.0, foi usado para coleta de dados. O MassHunter Qualitative Analysis, versão B.08.00, e o MassHunter Quantitative Analysis, versão B.08.00, foram usados para identificação e quantificação de picos.

As condições analíticas são mostradas na Tabela 1.

Resultados e discussão

De acordo com o HJ 642-2013, o desempenho do MSD deve ser verificado diariamente para garantir a validade e confiabilidade dos dados do MS. O tune do MSD foi realizado e o resultado do tune foi verificado pela análise de headspace do gás presente no vial de 20 mL com 5 µL de padrão BFB na concentração de 100 µg/mL, de acordo com os requisitos da norma HJ 642-2013 para qualidade do espectro de massas. A Tabela 2 mostra o resultado da avaliação do tune.

Tabela 1. Condições analíticas do amostrador headspace Agilent 8697/GC 8860/sistema GC/MSD 5977B.

Parâmetros	Pontos de ajustes
Temperatura do injetor	250°C
Liner	Liner do injetor Ultra Inert 4 mm de di, split (p/n 5190-2295) lâ de vidro removida
Fluxo de coluna	Fluxo constante, 1,2 mL/min
Razão de split	10:1
Programa do forno	40°C (2 min), 8°C/min até 90°C (4 min), então 6°C/min até 200°C (10 min)
Coluna	Coluna para GC Agilent J&W DB-624, 60 m x 0,25 mm, 1,40 µm (p/n 122-1364)
Linha de transferência do MSD	230°C
Fonte do MS	280°C
MS Quad	150°C
Fator de ganho	1
Lente de extração	6 mm
Tamanho do loop do 8697	1 mL
Gás de pressurização do vial	He
Temperatura do loop do HS	100°C
Temperatura do forno do HS	80°C
Temperatura da linha de transferência do HS	110°C
Tempo de equilíbrio do vial	50 min
Tamanho do vial	20 mL, septos de PTFE/silicone (p/n 8010-0413)
Agitação do vial	Nível 7, 136 agitações/min com aceleração de 530 cm/S ²
Modo de enchimento do vial	Padrão
Pressão de enchimento do vial	15 psi
Modo de enchimento do loop	Personalizado
Taxa de aumento do loop	20 psi/min
Pressão final do loop	9 psi
Tempo de equilíbrio do loop	0,1 min
Modo de controle de arraste	Controle de arraste do GC
Ventilação após extração	Ativada

Tabela 2. Avaliação de conformidade de resultados do MSD Etune.

Massa alvo	Rel para massa	% de limite inferior	% de limite superior	Rel. Abn %	Abn bruta	Aprovado/Reprovado
95	95	100	100	100	96.889	Aprovado
96	95	5	9	7,3	7.109	Aprovado
173	174	--	2	0	0	Aprovado
174	95	50	--	64,3	62.325	Aprovado
175	174	5	9	7,4	4.612	Aprovado
176	174	95	105	96,3	60.018	Aprovado
177	176	5	10	6,6	3.981	Aprovado

Os dados dos padrões de calibração foram adquiridos no modo de monitoramento de íons selecionado (SIM). O cromatograma de íons totais (TIC) na Figura 1 mostra a separação e detecção para o padrão de 20 µg/L.

A repetibilidade do instrumento foi verificada com base na resposta absoluta do analito. O desempenho da linearidade do sistema foi verificado com base nas concentrações quantificadas dos analitos em vez da resposta de área absoluta, porque a HJ 642-2013 usa o

método ISTD para quantificação. Seis vials de calibrantes na concentração de 20 µg/L foram analisados para avaliação de repetibilidade. A resposta de RSD% dos 38 VOCs (ou seja, 36 analitos e 2 surrogates) estão na faixa de 1,0 a 4,3% (Figura 2), o que demonstrou excelente amostragem e precisão de detecção. A linearidade do instrumento foi avaliada na faixa de 4 a 100 µg/L em 5 mL de modificador de matriz e 2 g de areia de quartzo como matriz de controle, correspondendo à faixa de 10 a 250 µg/kg de analitos em amostras reais.

Todos os componentes de interesse apresentaram boa linearidade, com coeficientes de correlação (R^2) da fórmula de regressão melhores que 0,996. As curvas de calibração de quatro compostos representativos com eluição na parte inicial, intermediária e final do cromatograma são mostradas na Figura 3. Os resultados de linearidade foram obtidos com placa de descarga MSD de 6 mm. Ao usar uma placa de descarga de 3 mm, havia vários compostos com R^2 menor que 0,99, que não atendiam ao requisito da norma HJ.

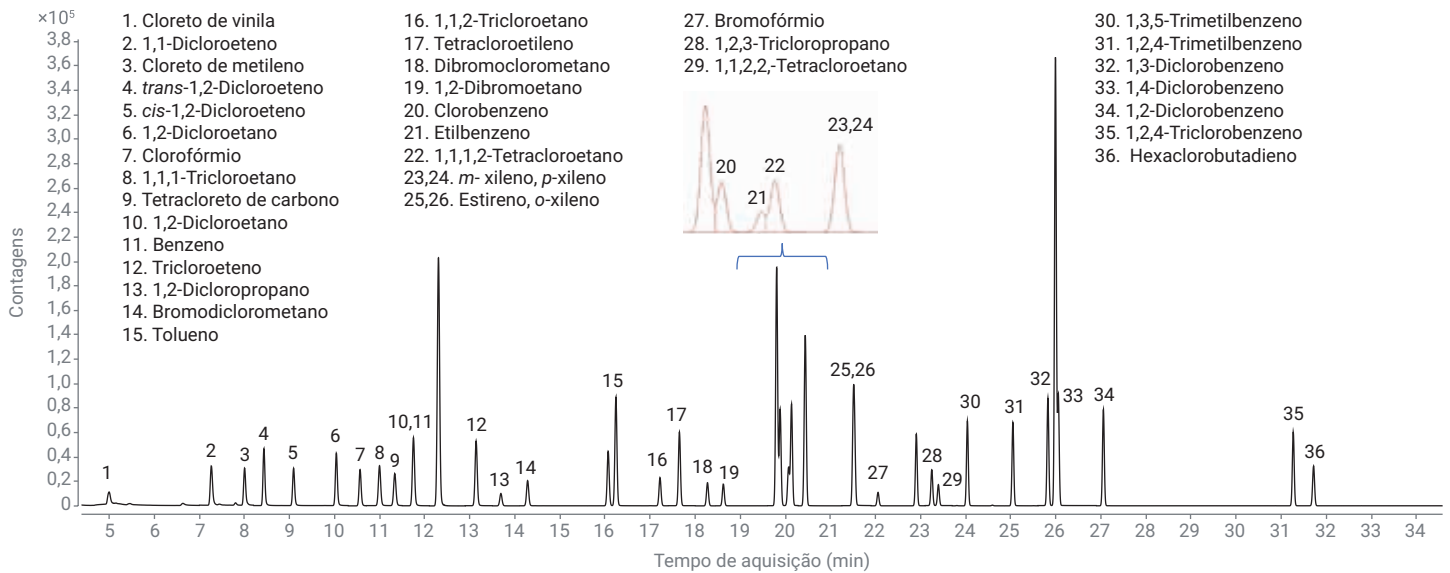


Figura 1. TIC SIM do padrão de VOCs de 20 µg/L em 5 mL de modificador de matriz.

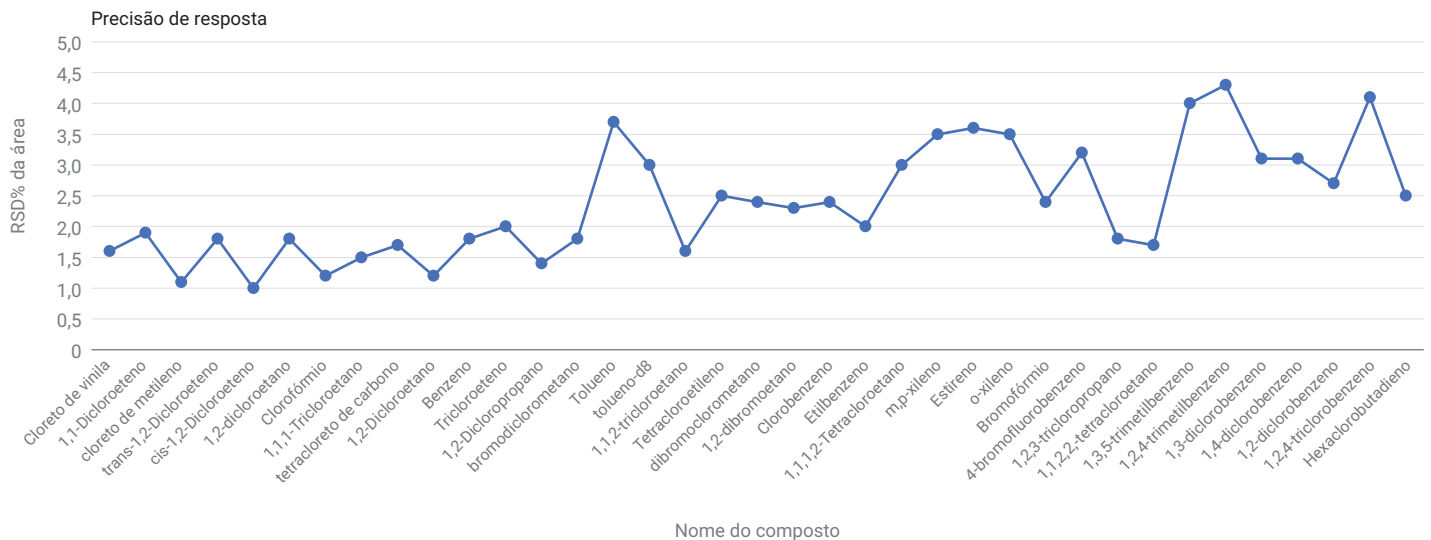


Figura 2. Precisão da área para seis vials de padrões de calibração de 20 µg/L em 5 mL de um modificador de matriz.

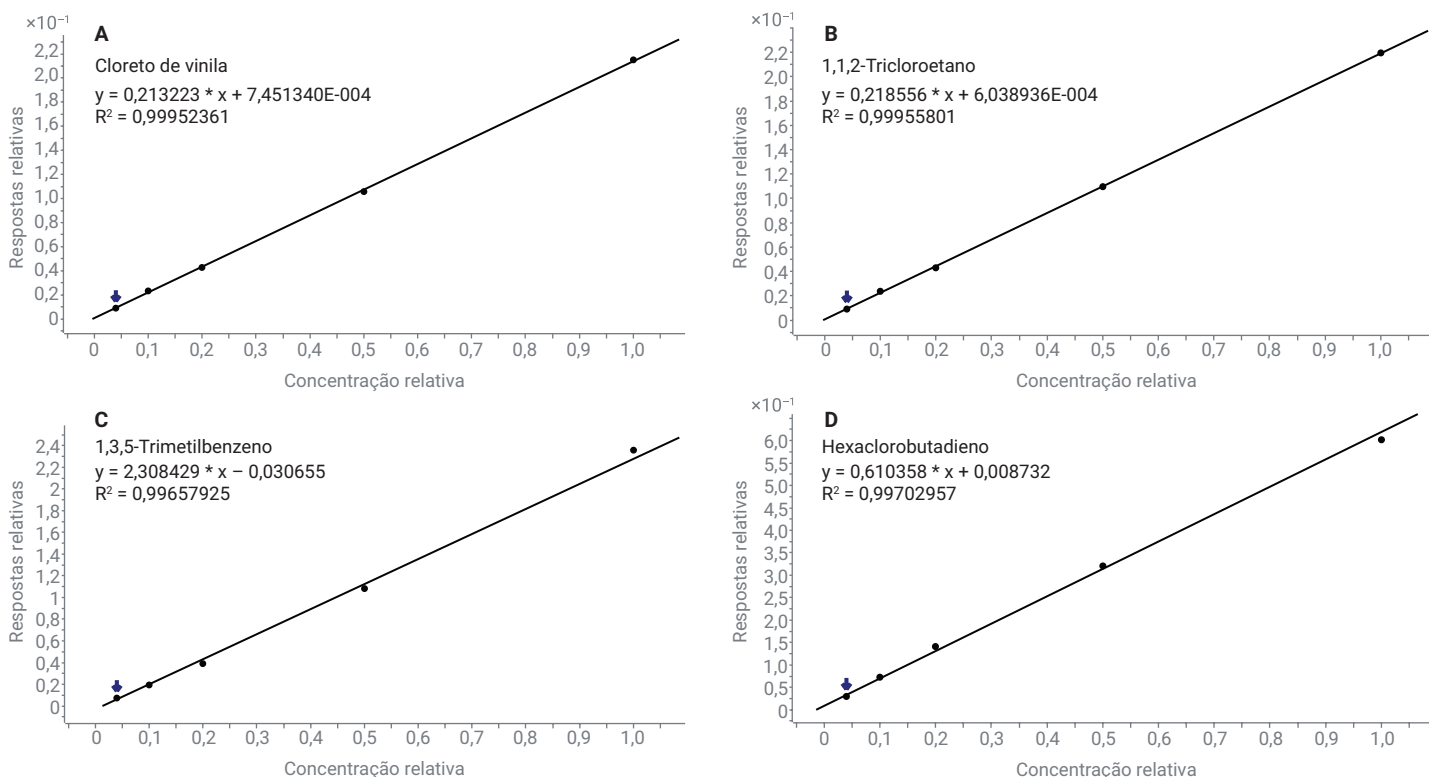


Figura 3. Curvas de calibração para compostos representativos: (A) Cloreto de vinila com $R^2 = 0,9995$; (B) 1,1,2-tricloroetano com $R^2 = 0,9995$; (C) 1,3,5-trimetilbenzeno com $R^2 = 0,9965$; (D) hexaclorobutadieno com $R^2 = 0,9970$.

O desempenho de recuperação do método foi testado com 2 g de amostras reais de solo com adição de 20 e 50 μL de padrões de calibração na concentração de 10 mg/L (correspondendo à faixa de 50 e 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de VOCs na amostra de solo). Uma amostra de solo sem adição foi testada como branco e a diferença entre a amostra com adição e o branco foi usada para o cálculo da taxa de recuperação. Os cromatogramas de um branco de solo e duas amostras de solo com adição são mostrados na Figura 4. A taxa de recuperação do surrogate foi:

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

Esses resultados atendem aos requisitos padrão para a taxa de recuperação do surrogate em amostras reais. As taxas de recuperação de 36 VOCs de interesse foram entre 78,2 e 125,9% na concentração de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e entre 71,7 e 108,7% na concentração de 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Figura 5). As taxas de recuperação demonstraram desempenho equivalente aos resultados de referência na norma HJ 642-2013.

Os limites de detecção do instrumento (IDL) foram calculados para 36 VOCs de interesse e dois surrogates com base na precisão de quantificação de padrões de 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ em oito vials. Os LOD e LOQ dos métodos traduzidos (em $\mu\text{g}/\text{kg}$) para

o branco de areia de quartzo com base no IDL foram mostrados na Tabela 3 (Apêndice) como uma referência do LOD e LOQ em amostras reais de solo ou sedimentos. O LOD e LOQ para os VOCs presentes em areia de quartzo foram entre 0,51 e 1,21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e entre 1,7 e 4,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bom o suficiente para detectar os compostos VOC de interesse em nível de $\mu\text{g}/\text{kg}$ de dígito único, conforme especificado pelo método da HJ 642-2013.

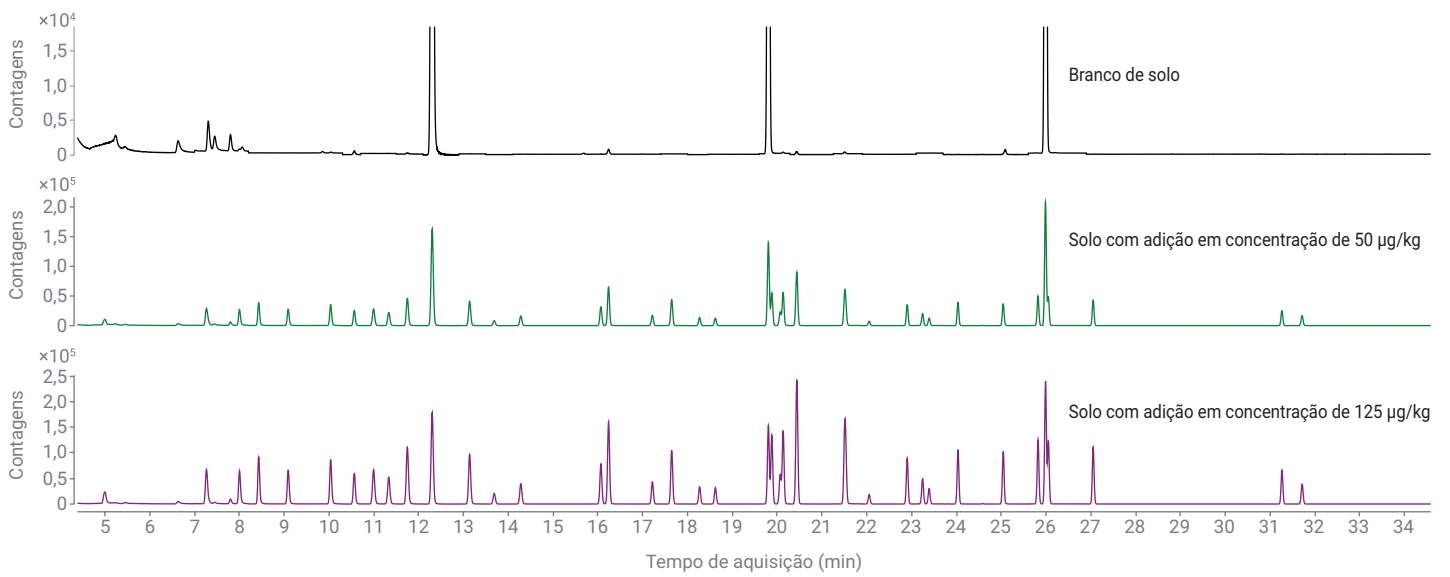


Figura 4. TICs para amostras de branco de solo e de solo com adição.

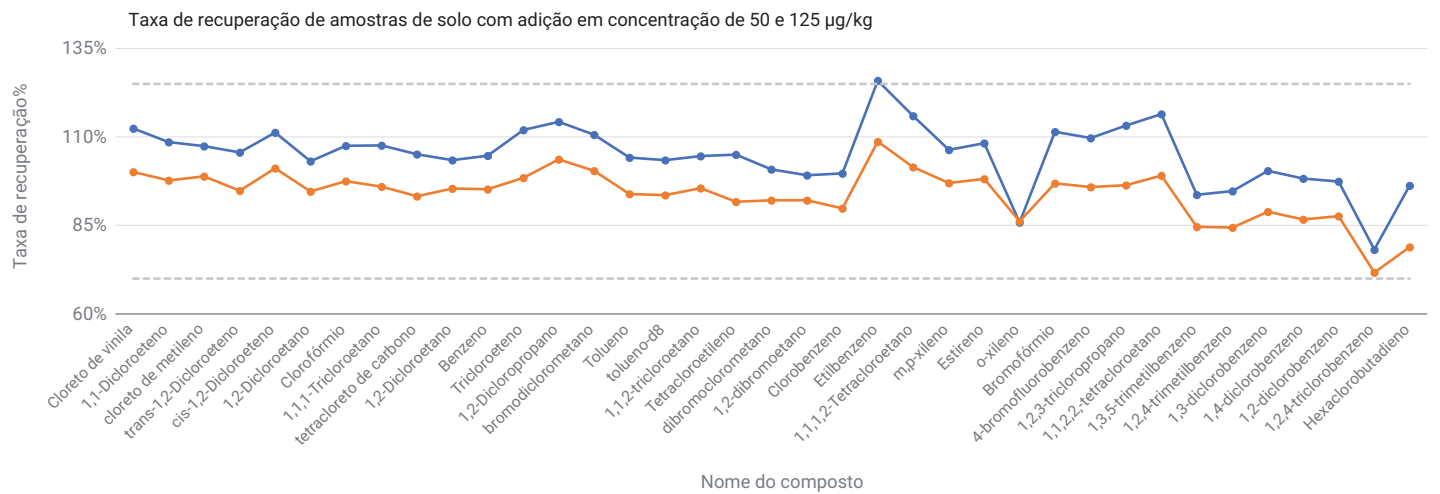


Figura 5. Taxa de recuperação de amostras de solo com adição.

Conclusão

Esta nota de aplicação demonstrou que o amostrador headspace 8697 é um excelente meio de introdução de VOCs presentes em solos e sedimentos no GC para identificação e quantificação. A combinação do amostrador headspace 8697, GC 8860 e o sistema GC/MSD 5977B ofereceu boa repetibilidade, o que foi demonstrado com a precisão de resposta de 1,0 a 4,3% para 38 VOCs. As curvas de calibração dos compostos de interesse na faixa de concentração testada (4 a 100 µg/L) mostraram linearidade satisfatória, com todos os coeficientes de correlação melhores que 0,996. O LOD e o LOQ obtidos no sistema descrito apresentaram desempenho equivalente, conforme demonstrado no padrão HJ 642-2013. A taxa de recuperação de amostras de solo com adição de 50 e 125 µg/kg foi de 78,2 a 125,9% e 71,7 a 108,7%, demonstrando que o amostrador headspace 8697 acoplado ao GC inteligente 8860 pode fornecer análises de VOCs confiáveis e precisas em amostras reais de solo e sedimentos.

Referência

1. Chinese Environmental Protection Industry Standard HJ 642-2013: Soil and Sediment–Determination of Volatile Organic Compounds–Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Chinese Ministry of Environmental Protection (publicada em 21 de janeiro de 2013).

Apêndice

Tabela 3. Linearidade do instrumento, LOD, precisão da área e taxa de recuperação sob as condições de operação aplicadas.

Nome	TR/min	Fórmula CF	CF R ²	Resposta em RSD%	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Taxa de recuperação	
							50 µg/kg	125 µg/kg
Cloreto de vinila	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%
Cloreto de metileno	8,004	$y = 0,251349 * x + 0,002364$	0,9992	1,1	0,73	2,43	107,4%	98,9%
<i>trans</i> -1,2-Dicloroetano	8,435	$y = 0,287348 * x + 0,002651$	0,9991	1,8	0,83	2,77	105,6%	94,8%
<i>cis</i> -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%
Clorofórmio	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%
Tetracloroeto 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%
Benzeno	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%
Clorobenzeno	19,884	$y = 1,062315 * x + 0,003659$	0,9997	2,4	0,68	2,28	99,7%	89,8%
Etilbenzeno	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%
<i>m,p</i> -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%
<i>o</i> -Xileno	21,537	$y = 1,637392 * x - 0,019908$	0,9974	3,5	0,79	2,64	85,9%	86,2%
Bromofórmio	22,055	$y = 0,350684 * x + 1,159518E-005$	0,9990	2,4	0,78	2,61	111,5%	96,9%
4-Bromofluorobenzeno	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-Trimetilbenzeno	24,037	$y = 2,308429 * x - 0,030655$	0,9966	4	0,72	2,41	93,7%	84,6%
1,2,4-Trimetilbenzeno	25,046	$y = 2,284967 * x - 0,033058$	0,9963	4,3	0,82	2,74	94,7%	84,4%
1,3-Diclorobenzeno	25,823	$y = 1,737283 * x + 0,007524$	0,9997	3,1	0,68	2,26	100,4%	88,9%
1,4-Diclorobenzeno	26,054	$y = 1,710684 * x + 0,009649$	0,9997	3,1	0,73	2,45	98,2%	86,7%
1,2-Diclorobenzeno	27,052	$y = 1,626089 * x + 0,010158$	0,9995	2,7	0,64	2,12	97,4%	87,6%
1,2,4-Triclorobenzeno	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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
 Impresso nos EUA, 10 de março de 2021
 5994-3073PTBR