

Análise de benzeno e derivados (BTEX) em água por cromatografia gasosa



O benzeno e seus derivados, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno, são constituintes de produtos de óleo mineral, muito usados em processos industriais como solventes e são os principais constituintes solúveis em água de derivados de petróleo. Eles são geralmente encontrados em solos e amostras de água subterrânea perto de locais de produção e armazenamento de petróleo, devido a vazamentos de antigos tanques e tubulações de combustível de armazenamento subterrâneo. Esses poluentes são problemáticos quando se lixiviam nas águas subterrâneas usadas para consumo e quando antigos postos de gasolina e depósitos de combustível são reconstruídos. Este é um perigo para o meio ambiente e para a saúde pública, e é a razão pela qual os órgãos ambientais consideram esses compostos como poluentes prioritários.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) definiu o nível máximo de benzeno permitido na água potável em 5 ppb. Em geral, o benzeno e seus derivados constituem uma mistura adequada para monitorar a qualidade da água potável das principais entradas de água (de superfície ou subterrânea) e várias agências têm métodos analíticos estabelecidos para analisá-los.

Nos EUA, a maioria dos métodos para compostos orgânicos voláteis (VOC) pode ser usada para a análise de BTEX. Esses métodos incluem EPA 524.2 e EPA 8260.¹

O método ISO 17943-2016 para determinação de compostos orgânicos voláteis em água também é popular na União Europeia e é aplicável para a análise de compostos BTEX.²

Na China, existe um método específico para benzeno e seus derivados, o método HJ 1067-2019,³ mas existem vários outros que analisam VOCs em água ou BTEX como subconjunto dos VOCs, incluindo HJ 686-2014, GB 11890-1089, HJ 810-2016 e HJ 639-2012.

Para limitar os efeitos do BTEX no meio ambiente, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos precisos, sensíveis e confiáveis para detectar a sua presença. As amostras geralmente são compostas por muitos outros contaminantes, que podem interferir na análise e contaminar o sistema de cromatografia gasosa. O headspace estático é uma das técnicas mais populares de análise de VOCs em uma variedade de matrizes, pois elimina etapas tediosas de preparo de amostras e previne problemas de contaminação. O HJ-1067-2019 usa análise estática de headspace para analisar BTEX em águas de superfície, subterrâneas e em esgoto doméstico.³ O GC Agilent 8890 acoplado ao amostrador de headspace 8697 pode atingir facilmente a especificação de desempenho para os compostos detalhados no HJ 1067-2019.⁴

A



B



Figura 1. (A) Fibra de microextração em fase sólida de 95 µm CAR-WR/PDMS (p/n 5191-5875)⁸ (B) Arrow de 120 µm CAR WR/PDMS (p/n 5191-5859).⁶

Enquanto o preparo de amostras do headspace estático mantém uma proporção dos analitos na matriz original, o uso do headspace dinâmico (purge-and-trap) remove todos os componentes voláteis da amostra, mantendo os contaminantes não voláteis na matriz.⁵ Os métodos US EPA para análise de VOC utilizam a técnica purge-and-trap. Embora a sensibilidade seja geralmente melhorada pela técnica purge-and-trap, ela é mais propensa a complicações de hardware, como acúmulo de sal, obstrução e corrosão das válvulas, linhas, agulhas e recipientes de aspersão do caminho da amostra.

Para determinar vestígios de BTEX em água, é fundamental precaver-se contra a perda desses analitos voláteis durante o armazenamento e transporte da amostra. O método ISO 17943-2016, comumente usado na UE, recomenda a microextração em fase sólida (SPME), que combina extração e concentração em uma única etapa, tornando-o um método rápido e eficiente para medir BTEX em nível residual em amostras de água.⁶⁻⁸

A Agilent fornece soluções completas, confiáveis e econômicas para a análise de benzeno e seus derivados em água seguindo qualquer uma das técnicas acima mencionadas. A trajetória de fluxo totalmente inerte do headspace ao detector oferece um nível de inércia confiável que resulta em excelente formato do pico, resolução e ótima repetibilidade.

Melhores práticas

1. Para evitar a perda de moléculas voláteis, é recomendado realizar a análise o mais rápido possível (de preferência em um laboratório com temperatura regulada) após a coleta da amostra.
2. Durante a amostragem, todas as bolhas de ar devem ser eliminadas do vial.
3. Caso a análise seja realizada após 14 dias da coleta da amostra, preserve as amostras adicionando uma gota de HCl:H₂O 1:1 (não é necessário se a análise for realizada dentro de 14 dias).
4. Para diminuir o limite de detecção ao usar headspace, aumente o volume de injeção. A adição de NaCl aumenta a eficiência de extração da microextração em fase sólida. Isso ocorre devido à diminuição do coeficiente de partição entre as fases líquida e gasosa, permitindo que mais analitos sejam destinados ao headspace.

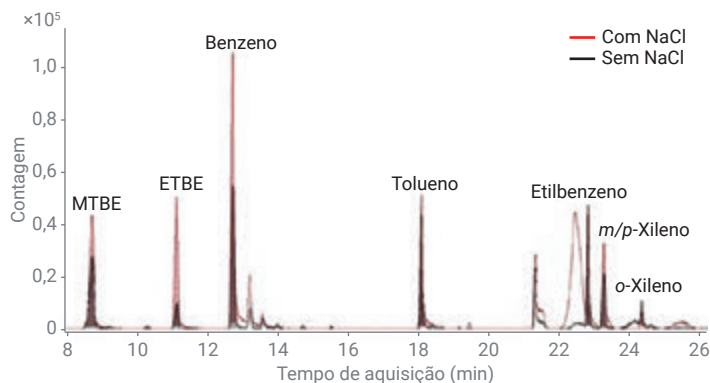


Figura 2. Cromatograma do padrão de BTEX de 0,8 ppb analisado por uma Arrow de 120 µm SPME CAR WR/PDMS com NaCl (traço vermelho) e sem NaCl (traço preto).⁸

5. Benzeno, tolueno e etilbenzeno exibem liberação de gases com a maioria dos purge-and-traps. Um Carbpak B/ Carbpak C é mais adequado para captar os BTEX com eficiência.
6. A extração por microextração em fase sólida é influenciada por vários fatores:
 - Agitação
 - Temperatura
 - Quantidade de amostra
 - Tamanho do vial do headspace
 - Razão entre o headspace e a fase aquosa, e
 - Posição da fibra revestida no HS

Embora o método ISO 17943:2016 recomende uma espessura do filme de microextração em fase sólida de 75–85 µm para a análise de BTEX em água, o CAR-WR/PDMS de 95 µm é recomendado devido à sua seletividade para gases e compostos de baixo peso molecular (30–225 g/mol). A fibra de microextração em fase sólida de 95 µm CAR-WR/PDMS manteve uma linearidade (R^2) >0,99 e uma precisão de calibração entre 98,8 e 100,9% da faixa de calibração para cada analito alvo. O MDL e LOQ para todos os compostos foram <0,80 e <2,39 ppb, respectivamente.⁶

Tabela 1. Parâmetros da microextração em fase sólida de headspace.⁶

Parâmetro	Valor
Nome do script	ARROW-STD-V2.0
Ferramenta	SPME 1
Fase de fibra de microextração em fase sólida	CAR-WR/PDMS 95 µm (Figura 1)
Tempo de incubação	5 minutos
Agitador	Agitador Heatex 1
Velocidade do agitador Heatex (agitação)	1.000 rpm
Temperatura do agitador Heatex (temperatura de extração)	40 °C
Agitador	Nenhum
Tempo de extrato de amostras	24 minutos
Temperatura de extração	40 °C
Profundidade de penetração do vial de amostra	40 mm
Velocidade de penetração do vial de amostra	20 mm/s
Profundidade de penetração do injetor	40 mm
Velocidade de penetração do injetor	100 mm/s
Modo de sinal de injeção	Antes da exposição a fibra
Tempo de dessorção de amostras	4 minutos
Porta de condicionamento	SPMEArrowCond 1
Tempo de condicionamento de pré-dessorção	5 minutos (execução analítica)/ 60 minutos (pré-condição)
Temperatura da estação de condicionamento da fibra	297 °C
Tempo de condicionamento de pós-dessorção	0 minutos
Tempo do ciclo do GC	5 minutos (definido para sobreposição de sequência)

Critério de seleção de colunas para GC

A coluna para GC Agilent J&W HP-INNOWAX, uma fase estacionária de polietilenoglicol (PEG) com alta polaridade e limites superiores de temperatura, é ideal para a separação completa de xilenos m/p em aplicações da indústria de processamento de hidrocarboneto (HPI). Essas colunas possuem uma vida útil da inércia prolongada e resistem a sucessivas variações de temperatura até os limites superiores de temperatura da coluna. Embora a resolução dos xilenos m/p não seja crítica para a determinação de contaminantes BTEX na água, o método HJ 1067-2019 recomenda o uso de uma coluna PEG para separação de BTEX em um sistema GC/FID. Uma coluna com 6% de cianopropil-fenil e 94% de dimetilpolisiloxano (PDMS), como a Agilent J&W DB-624, é recomendada como coluna de confirmação para excluir resultados falsos positivos ou falsos negativos.

Tabela 2. Configuração do instrumento de GC e headspace Agilent 8890-8697 para análise de BTEX usando o método HJ 1067-2019.⁴

Parâmetro	Valor
Amostrador headspace Agilent 8697	
Tamanho do loop	1 mL
Gás de pressurização	Nitrogênio
Temperatura do forno	80 °C
Temperatura do loop	80 °C
Temperatura da linha de transferência	100 °C
Tempo de equilíbrio do vial	40 minutos
Duração da injeção	0,5 minutos
Tamanho do vial	20 mL
Pressão de enchimento	15 psi
Modo de enchimento do loop	Padrão
Agitação do vial	Nível 8
GC Agilent 8890	
Injetor	Split/splitless 200 °C, razão de split 10:1 Liner: Reto, desativado, 2 mm de diâmetro interno (p/n 5181-8818)
Coluna	Agilent J&W HP-INNOWax, 30 m × 0,32 mm, 0,5 µm (p/n 19091N-213I)
Arraste	Nitrogênio, 2 mL/min, fluxo constante
Forno	40 °C (5 min), então 5 °C/min até 80 °C (5 min), então 30 °C/min até 200 °C (5 min)
FID	250 °C, hidrogênio: 30 mL/min, ar: 300 mL/min

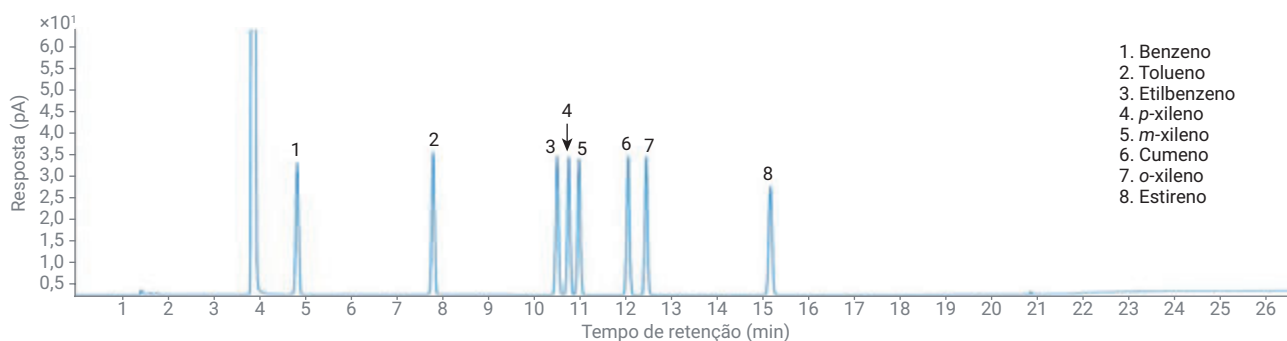


Figura 3. Cromatograma dos oito compostos-alvo a uma concentração de 200 µg/L.⁴

O método ISO 17943:2016 recomenda:

- Coluna para GC específica do tipo VOC com uma fase de difenil-/dimetilpolisiloxano (PDMS). A Agilent J&W CP-Sil 5 CB é uma coluna não polar de uso geral contendo uma fase de 100% PDMS. Devido à extensa reticulação, a CP-Sil 5 CB é altamente inerte e ideal para injeção de grandes volumes de solvente e quando a separação dos isômeros de xileno não é necessária.
- 5% de fenil 95% de PDMS, como a Agilent J&W DB-5ms UI (122-5532UI). Como outras fases de baixa polaridade, esta coluna para GC pode ser usada quando a separação de m/p-xileno não é necessária.
- Fases polares intermediárias, incluindo 6% de cianopropil-fenil, 94% de PDMS, como a DB-624 UI (122-1334UI). Essas colunas podem separar isômeros de xileno e são projetadas para a análise de compostos orgânicos voláteis (VOC) por GC/MS. Embora fases estacionárias mais longas (60 m) e mais espessas (>1 µm) sejam recomendadas para o conjunto maior de VOCs, isso não é necessário para a análise de BTEX.

Para obter uma lista de colunas e consumíveis para análise de VOC usando os métodos EPA 8260 B/C/D, EPA 524.2 e EPA 624.1, consulte Compostos orgânicos voláteis em água – Guia de referência rápida dos consumíveis para fluxo de trabalho (5994-0345PTBR).

Referências

1. [SW-846 Test Method 8260D](#): Volatile Organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS).
2. [ISO 17943:2016](#): Water quality – Determination of volatile organic compounds in water – Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) following GC-MS.
3. [HJ 1067-2019](#): Water quality – Determination of benzene and its analogs – Headspace/Gas Chromatography.
4. Determinação de benzeno e seus derivados em água usando o amostrador Headspace Agilent 8697 e o GC 8890 ([5994-3074PTBR](#)).
5. Compostos orgânicos voláteis em água – Guia dos consumíveis para fluxo de trabalho do GC/MS da Agilent ([5994-0345PTBR](#)).
6. Analysis of BTEX in water with a CAR-WR/PDMS 95 µm SPME Fiber ([5994-1104EN](#)).
7. Analysis of BTEX in Natural water with SPME ([SI-01251](#)).
8. Determination of VOCs in Water by GC/MS after Headspace-Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) ([5994-1045EN](#)).

Tabela 3. Configurações do instrumento GC/FID/MS para análise de BTEX usando a coluna para GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB.⁶

Configuração	Valor
Liner do injetor	Liner do injetor, ultra inerte, splitless, reto, com diâmetro interno de 0,75 mm (p/n 5190-4048)
Modo de injeção/Temperatura	Splitless/290 °C
Programa do forno	30 °C (manter por 4 minutos); 4 °C/min até 100 °C (manter por 0 minutos)
Tempo de equilíbrio	0,5 minutos
Modo de controle	Fluxo constante (3 mL/min; 1,4 mL/min para o MSD)
Coluna	Coluna para GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB, 30 m, 0,25 mm, 1,00 µm (p/n CP8770)
Restritor do MSD	Tubulação de sílica fundida, 1,7 m, 0,15 mm (p/n CP801505)
Restritor do FID	Tubulação de sílica fundida, 0,7 m, 0,25 mm (p/n CP802505)
Modo de fluxo de purga do septo	Padrão a 3 mL/min
Fluxo de purga para split vent	15 mL/min em 0,75 minutos
Parâmetros do GC/FID (fluxo constante de combustível e makeup)	
Gás makeup	He
Aquecedor	300 °C
Fluxo de ar	400 mL/min
Fluxo de H ₂	40 mL/min
Fluxo do makeup	25 mL/min
Condições do GC/MS Agilent 5977B	
Linha de transferência	260 °C
Modo de aquisição	Varredura
Delay de solvente	4 minutos
Arquivo de tuning	atune.u
Ganho	1
Temperatura da fonte de MS	280 °C
Temperatura quad do MS	150 °C

Fácil seleção e informações para pedidos

Para adquirir os itens listados nas tabelas abaixo na Agilent Online Store, adicione itens à sua lista de Produtos favoritos clicando nos links do cabeçalho MyList #. Você pode então inserir as quantidades dos produtos de que precisa, adicionar os produtos ao seu carrinho e finalizar sua compra. A sua lista permanecerá em Produtos favoritos para uso em pedidos futuros.

Caso esta seja a sua primeira vez usando os Produtos favoritos, será solicitado que você digite o seu endereço de e-mail para verificação da conta. Se você tiver uma conta Agilent existente, poderá fazer login. No entanto, se não tiver uma conta Agilent registrada, é necessário se registrar para obter uma. Esse recurso é válido apenas nas regiões onde o e-commerce está habilitado. Todos os itens também podem ser solicitados através dos canais regulares de vendas e distribuidores.



MyList de colunas e consumíveis para HJ 1067-2019

Descrição	Part Number
Padrões e solventes	
Padrão B.E.T.X., 1 mL, metanol, 2.000 µg/mL	BTX-2000N
Padrão B.E.T.X., 1 mL, metanol, 100 µg/mL	BTX-100-1
Água Ultrapura para LC/MS InfinityLab, 1 L	5191-4498
Metanol Ultrapuro para LC/MS InfinityLab	5191-4497
Coluna para GC e conector de coluna	
Agilent J&W HP-INNOWax, 30 m x 0,32 mm, 0,5 µm	19091N-2131
Agilent J&W DB-624 UI, 30 m x 0,25 mm, 1,4 µm (coluna de confirmação)	122-1334UI
Porca da coluna, com colar, de ajuste automático, injetor/detector	G3440-81011
Anilha, diâmetro interno de 0,4 mm, 15% de grafite/85% de Vespel, coluna de 0,1 a 0,25 mm, 10/pacote	5181-3323
Consumíveis do injetor do GC	
Liner: Reto, desativado, diâmetro interno de 2 mm, split/splitless	5181-8818
Septos de injetor BTO, 11 mm, 50/pacote	5183-4757
Septos de injetor BTO, 11 mm, 100/pacote	5183-4757-100
Selo de ouro Ultra Inert com arruela, 10/pacote	5190-6145
Selo de ouro Ultra Inert com arruela, 50/pacote	5190-6149
Consumíveis de headspace	
Sonda de amostra, desativada, para amostrador de headspace Agilent 7697A	G4556-63825
Loop de amostra 1 mL, inerte	G4556-80106

Descrição	Part Number
Conexões da linha de transferência	
Tubulação de sílica fundida, desativada, 5 m, 0,32 mm, diâmetro exterior de 0,43 mm	160-2325-5
Anilha, poliimida-grafite, 1/32 de polegada, 5/pacote	0100-2595
Conexão, redutora interna, 1/16 a 1/32 de polegada, cada	0100-2594
Vials e tampas do headspace	
Vial, rosqueável, headspace, âmbar, base arredondada, 20 mL, 23 x 75 mm, 100/pacote	5188-6537
Tampas/septos, parafuso, headspace, 18 mm, prata, magnético, septos de PTFE/silicone, 100/pacote	8010-0139
Vial de âmbar, lacrável, base plana, 20 mm, 20 mL, 100/pacote	5067-0226
Tampa, lacrável, PTFE/silicone, 20 mm, 100/pacote	5183-4477
Lacrador, manual para tampas de 20 mm	5040-4669
Lacrador eletrônico A-Line, eletrônico para tampas de 20 mm	5191-5615
Sistema de limpeza de gases	
Kit de limpeza de gases para 8890 e 8860; inclui filtro de gás de arraste, unidade de conexão de 1/8 pol. com suporte de montagem e sensor de limpeza da linha de gases	CP179880
Cartucho de reposição para purificador de gases de arraste para limpeza da linha de gases	CP17973
Kit de gases de arraste para limpeza da linha de gases para 7890	CP17988

MyList de colunas e consumíveis para ISO 17943-2016

Descrição	Part Number
Padrões e solventes	
Padrão B.E.T.X., 1 mL, metanol, 2.000 µg/mL	BTX-2000N
Padrão B.E.T.X., 1 mL, metanol, 100 µg/mL	BTX-100-1
Água Ultrapura para LC/MS InfinityLab, 1 L	5191-4498
Metanol Ultrapuro para LC/MS InfinityLab	5191-4497
Coluna para GC e conector de coluna	
Coluna para GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm (recomendado)	122-5532UI
Coluna para GC Agilent J&W DB-624 Ultra Inert, 30 m, 0,25 mm, 1,40 µm (resolve isômeros de xileno m/p)	122-1334UI
Coluna para GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB, 30 m, 0,25 mm, 1,00 µm	CP8770
Porca da coluna, com colar, de ajuste automático, injetor/detector	G3440-81011
Porca da coluna, com colar, de ajuste automático, MSD	G3440-81013
Anilha, diâmetro interno de 0,4 mm, 15% de grafite/85% de Vespel, coluna de 0,1 a 0,25 mm, 10/pacote	5181-3323
Tubulação de sílica fundida desativada Ultimate Plus, 5 m, 0,15 mm (restritor do MSD)	CP801505
Tubulação de sílica fundida desativada Ultimate Plus, 5 m, 0,25 mm (restritor do FID)	CP802505
Consumíveis do injetor do GC	
Liner do injetor, Ultra Inert, splitless, reto, diâmetro interno de 0,75 mm, cada	5190-4048
Liner do injetor, Ultra Inert, splitless, reto, diâmetro interno de 0,75 mm, 5/pacote	5190-4056
Septos de injetor BTO, 11 mm, 50/pacote	5183-4757
Septos de injetor BTO, 11 mm, 100/pacote	5183-4757-100
Selo de ouro Ultra Inert com arruela, 10/pacote	5190-6145
Selo de ouro Ultra Inert com arruela, 50/pacote	5190-6149
Consumíveis para HS-SPME	
Fibra de microextração em fase sólida de 95 µm CAR-WR/PDMS, 3/pacote	5191-5875
Fibra de microextração em fase sólida inteligente, carbono WR/PDMS, 95/10, azul escuro, 3/pacote	5610-5875
Arrow de SPME, carbono WR/PDMS (carbono de longo alcance, polidimetilsiloxano), 1,10 mm, 120 µm, azul claro, 3/pacote	5191-5859

Descrição	Part Number
Arrow de SPME inteligente, carbono WR/PDMS (carbono de longo alcance, polidimetilsiloxano), 1,10 mm, 120 µm, azul claro, 3/pacote	5610-5859
Kit de injeção manual para fibra ou arrow de SPME	5191-5877
Anel de alinhamento PAL3 (Cinza) para injetor S/SL (para uso com 5191-5877)	G7371-67001
Porca Merlin Microseal 100 psi	5182-3445
Microselo de substituição Merlin Microseal para uso geral (100 psi)	5182-3444
Kit Merlin Microseal SPME, para GCs 1079 Varian/Bruker, medidor 23	392609901
Microselo de substituição Merlin Microseal SPME, para GCs 1079 Varian/Bruker, medidor 23	392609902
Porca Merlin Microseal para uso com arrow de SPME	5182-3446
Microselsos de substituição para uso com sondas de arrow de SPME de 1,1 mm	5182-3447
Microselsos de substituição para uso com sondas de arrow de SPME de 1,5 mm	5182-3448
Vials e tampas do headspace	
Vial, rosqueável, headspace, âmbar, base arredondada, 20 mL, 23 x 75 mm, 100/pacote	5188-6537
Tampas/septos, parafuso, headspace, 18 mm, prata, magnético, septos de PTFE/silicone, 100/pacote	8010-0139
Peças da fonte de MS	
Filamento, inerte	G7005-60061
Placas de descarga 9 mm (recomendado)	G3440-20022
Placas de descarga 6 mm, inerte	G2589-20045
Sistema de limpeza de gases	
Kit de limpeza de gases para 8890 e 8860; inclui filtro de gás de arraste, unidade de conexão de 1/8 pol. com suporte de montagem e sensor de limpeza da linha de gases	CP179880
Cartucho de reposição para purificador de gases de arraste para limpeza da linha de gases	CP17973
Kit de gases de arraste para limpeza da linha de gases para 7890	CP17988

Deixe nossos conhecimentos trabalharem para você

O CrossLab é um recurso da Agilent que integra serviços e consumíveis para apoiar o sucesso do fluxo de trabalho, melhorar a produtividade e aumentar a eficiência operacional. Em cada interação, nos esforçamos para fornecer informações que ajudam você a atingir suas metas. Oferecemos uma ampla gama de produtos e serviços, desde otimização de método a treinamento para as realocações de laboratório completo e análise de operações, para ajudá-lo a gerenciar seus instrumentos e seu laboratório para um melhor desempenho.

Saiba mais sobre o CrossLab em www.agilent.com/crosslab



Saber mais:

www.agilent.com/chem/voc-in-water

Comprar on-line:

www.agilent.com/chem/store

Encontre um centro de atendimento ao cliente da

Agilent no seu país:

www.agilent.com/chem/contactus

Brasil

0800 7281405

chem_vendas@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

Ásia e Pacífico

inquiry_lsca@agilent.com

DE41945709

Estas informações estão sujeitas a alterações semz aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Impresso nos EUA, 22 de setembro de 2022
5994-5344PTBR

