

José Francisco López Arbeloa y Montserrat Adrián Rojo
 Centro Nacional de Verificación de Maquinaria – INSHT
 jlopezar@mtin.es

OBJETIVO

Desarrollo de una nueva herramienta analítica para la mejora de la fiabilidad de los resultados de análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en aire por desorción térmica y cromatografía de gases, basada en el uso de dos columnas capilares de polaridades extremas conectadas respectivamente a un detector de espectrometría de masas y a un detector de ionización de llama.

Situación actual

- ✓ La principal fuente de exposición laboral a COVs son los disolventes industriales que se caracterizan por ser, respecto a su naturaleza química, mezclas de composición heterogénea de estos compuestos y por ser el número de disolventes industriales diferentes muy elevado.
- ✓ El análisis químico por cromatografía de gases utilizando columnas y condiciones específicas para cada situación real, además de no ser factible en muchos casos por desconocerse la composición cualitativa de las muestras, representaría un escenario injustificado desde una perspectiva económica, mayor número de columnas, así como de optimización de infraestructuras y tiempo, mas cambios de columnas y acondicionamiento de las mismas.
- ✓ El uso de columna y condiciones cromatográficas generales para todas las muestras es por tanto la mejor solución.
- ✓ Sin embargo, ahora el análisis cualitativo resulta fundamental. El uso de detectores de masas representa, por su capacidad inequívoca de análisis químico cualitativo, la mejor opción pero requiere una resolución cromatográfica previa.
- ✓ El análisis cromatográfico en dos columnas de diferente polaridad es otra opción factible ya que mejora la probabilidad de alcanzar una buena resolución cromatográfica de los analitos.
- ✓ Lógicamente, simultanear ambas opciones representaría la situación ideal.

Consideraciones técnicas previas

- En el análisis cromatográfico simultáneo en columnas de diferente polaridad, es necesario que al menos sus longitudes y espesores de fase estacionaria sean iguales o parecidas, con objeto de obtener intervalos de retención del mismo orden de magnitud para que así se puedan compatibilizar las condiciones cromatográficas.
- En todos los cromatógrafos comerciales con detector de masas sólo es posible el uso adicional de detectores convencionales como el detector de ionización de llama.
- El flujo de gas portador a través de la columna conectada en un detector de masas está favorecido por operar a vacío, en lugar de a presión atmosférica como en el detector de ionización de llama.
- El uso de columnas de menor diámetro interno, más restrictiva a la circulación del gas portador, puede compensar el efecto favorable del vacío del detector de masas.
- La columna a conectar en el detector de masas debe ser preferentemente la de fase estacionaria de baja polaridad, por comercializarse con características específicas para su uso con este detector (calidad MS).

Desarrollo y Puesta a punto

- Con el fin de obtener intervalos de retenciones homogéneos por ambas columnas, aparte de las características indicadas en el apartado de consideraciones previas, la variable crítica que se debe considerar es el caudal de gas portador.

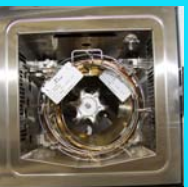
- La selección definitiva de las columnas se ha realizado con la ayuda del software de control del cromatógrafo de gases/masas, que por disponer del sistema de control electrónico de presión, calcula el flujo de gas portador a través de la columna en todas las configuraciones posibles, es decir para diferentes secciones, longitudes, presiones positivas, conexión a vacío o no, etc.

- La configuración definitiva es la siguiente:

Detector masas: Columna de sílice fundida de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno, Metil silicona MS (1,4 µm).

Detector de ionización de llama: Columna de sílice fundida de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno, WAX (1,0 µm).

- La conexión de las columnas con la línea de transferencia del equipo de desorción térmica (Perkin Elmer TurboMatrix 650), se ha realizado con un conector de "volumen muerto cero" y ferrules de vespel/grafito de uno y dos agujeros de tamaño adecuados, tal como se observa en la foto superior. En la foto inferior se puede observar las columnas montadas en el horno del cromatógrafo de gases/masas (Perkin Elmer Clarus 600T).



RESULTADOS Y DISCUSION

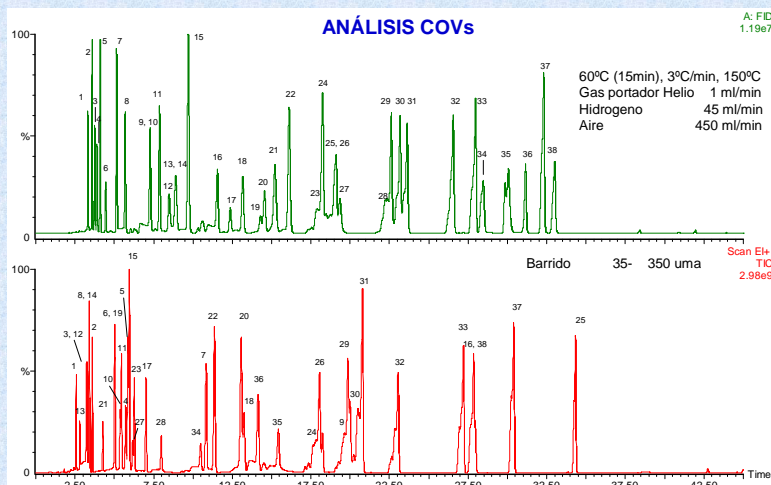
La utilidad de esta nueva herramienta analítica se ha evaluado tanto desde la perspectiva de análisis cualitativo, como desde el punto de vista de análisis cuantitativo aplicado al análisis de COVs.

La eficacia de esta configuración en el análisis cualitativo, se expresa gráficamente con los cromatogramas (Análisis COVs) obtenidos en el análisis de una mezcla compleja de este tipo de compuestos, que incluye hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres, alcoholes y éteres de glicoles. La complejidad de la mezcla es representativa de las situaciones reales de mayor dificultad.

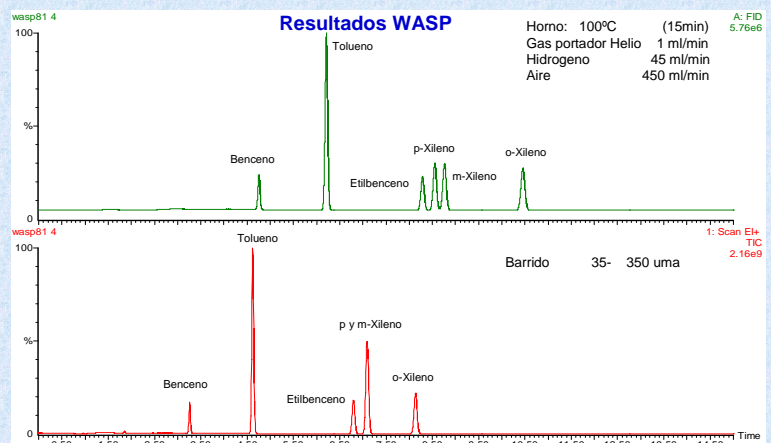
El resultado confirma que la columna con fase estacionaria polar es mas selectiva para el análisis de COVs, y por tanto la información que suministra respecto a la naturaleza química de los componentes de una muestra basada en tiempo de retención, representa un complemento adecuado, y necesario incluso, a la información cualitativa del detector de masas.

La capacidad en el análisis cuantitativo se demuestra con los resultados obtenidos en el envío 81 (Junio 2009) de nuestra participación en los ensayos de aptitud del programa WASP organizado por Health and Safety Executive (HSE). Para dicho envío se muestra, además de los cromatogramas, en dos tablas diferentes los valores de los coeficientes de correlación del ajuste lineal por mínimos cuadrados y de los resultados obtenidos para los analitos en las cuatro muestras de ese lote, tanto para el detector de ionización de llama como para el detector de masas operando simultáneamente en el Modo Scan (barrido 35-300 uma) y SIM (registro de iones seleccionados).

El alto grado de concordancia para los valores de R² y para los resultados de los analitos, entre los diferentes detectores y modos de operación, avala la fiabilidad para el análisis cuantitativo.



1. n-Pentano, 2. n-Hexano, 3. Ciclopentano, 4. Isocetano, 5. n-Heptano, 6. Ciclohexano, 7. n-Octano, 9. n-Nonano, 10. 111-Tricloroetano, 11. 2-Butanona, 12. 2-propanol, 13. Etanol, 14. Diclorometano, 15. Benceno, 16. n-decano, 17. Tricloroetileno, 18. Metil isobutil cetona, 19. Cloroforomo, 20. Tetracloroetileno, 21. n-Propanol, 22. Tolueno, 23. 12-Dicloroetano, 24. Acetato n-butilo, 25. n-Undecano, 26. 2-Hexanona, 27. Isobutanol, 28. 1-Metoxi-2-propanol, 29. Etilbenceno, 30. p-Xileno, 31. m-Xileno, 32. o-Xileno, 33. n-Propilbenceno, 34. 2-Etoxi-etanol, 35. n-Pentanol, 36. 112-Tricloroetano, 37. 124-Trimetilbenceno, 38. Ciclohexanona.



Compuesto	Curvas de Calibración				
	Detector de ionización de llama	Detector de masas Modo Scan		Detector de masas Modo SIR	
	R ²	Íón cuantificación	R ²	Íón registrado	R ²
Benceno	0,9977	78	0,9980	78	0,9978
Tolueno	0,9980	91	0,9916	91	0,9943
Etilbenceno	0,9981	91	0,9950	91	0,9962
p-Xileno	0,9981	91	0,9972	91	0,9969
m-Xileno	0,9981	91	0,9972	91	0,9969
o-Xileno	0,9980	91	0,9979	91	0,9977

Muestra	Resultados Ensayo de aptitud															
	Benceno			Tolueno			Etilbenceno			Xilenos						
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4			
FID	4,32	5,67	3,70	6,69	27,37	29,05	28,07	35,53	8,66	4,74	4,47	8,68	48,54	33,41	20,75	38,04
Scan	4,37	5,83	3,53	6,91	28,80	31,39	29,93	38,23	9,10	4,55	4,22	8,84	51,04	34,49	21,41	39,75
SIR	4,37	5,81	3,53	6,86	28,09	29,89	29,32	36,66	9,01	4,59	4,23	8,59	49,98	33,80	21,05	38,88

CONCLUSIONES

1. La simetría de los picos cromatográficos por ambas columnas avala la eficacia del conector empleado.
2. La selección de la naturaleza y dimensiones de las columnas es adecuada ya que el intervalo global de tiempos de retención en ambas columnas es del mismo orden de magnitud lo que permite emplear las mismas condiciones cromatográficas y simultanear los análisis.
3. La mejora de la eficiencia de esta nueva herramienta analítica en el análisis cualitativo de COVs, se fundamenta en su capacidad para aunar a la información cualitativa inequívoca del detector de masas, los datos de retención de una columna mas específica para esos compuestos, como se ha demostrado que son las columnas de polietilenglicol, que en la clásica configuración de una única columna no se dispondría, por no ser recomendable conectar esa columna a los detectores de masas.
4. La mejora de las determinaciones cuantitativas de COVs esta garantizada por integrar a las señales del detector de masas (Scan y SIM), la señal de un detector de ionización de llama cuyas características de estabilidad y reproducibilidad interdiaria, así como, margen lineal de concentración, son ampliamente reconocidas.