

Análisis de hidrocarburos poliaromáticos de la Unión Europea (EUPAH) con el sistema Agilent GC 8890

Autor

Abbey Fausett
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

La presente nota de aplicación describe un método para el análisis de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) por GC/MS. Las parejas de PAH críticas se pudieron resolver satisfactoriamente y se consiguió una calibración reproducible de determinados PAH. Se utilizaron un GC Agilent 8890A, un GC/MSD Agilent 5977 y un inyector automático de líquidos Agilent Serie 7693A en combinación con una columna Agilent J&W DB-EUPAH.

Introducción

El análisis de compuestos PAH se realiza habitualmente en muchos laboratorios con muestras procedentes de fuentes agrícolas o medioambientales. Esta clase de compuestos se considera un peligro para la salud humana. La Unión Europea (UE) ha identificado 16 compuestos PAH prioritarios para el análisis normativo, conocidos como la lista EUPAH. El análisis por GC de estos compuestos es complejo porque la lista de compuestos incluye múltiples conjuntos de isómeros estructurales. Además de las dificultades de separación asociadas a los isómeros, estos compuestos PAH muestran cierta tendencia a adsorberse a las superficies dentro de una ruta de flujo para GC. Este efecto aumenta por lo general con el peso molecular del compuesto diana. Además de las dificultades de la actividad, los compuestos orgánicos de menor volatilidad pueden presentar una discriminación en el inyector, lo que crea un sesgo en los resultados y afecta a la reproducibilidad del método.

Agilent ha introducido varias mejoras para minimizar las repercusiones de la discriminación en el inyector, reducir la superficie de adsorción de los compuestos y cambiar las actividades de mantenimiento de reactivas a preventivas. Los liners de inyección ultrainertes están diseñados para transferir mejor los compuestos activos a la columna. Las mejoras en la tecnología de las columnas han dado lugar a fases de columna específicas de los analitos, como la DB-EUPAH utilizada en este estudio¹. Para complementar aún más las opciones disponibles de consumibles, el GC 8890A ofrece diagnósticos integrados e introducción y control de los valores programados. También se puede acceder a los archivos de ayuda y aprendizaje a través de una interfaz de pantalla táctil capacitiva y una interfaz de usuario (UI) web para su uso local o remoto.

Experimento

En el flujo de trabajo se utilizó un GC 8890A configurado con un inyector multimodo (MMI), un GC/MSD 5977A y un inyector automático de líquidos (ALS) Agilent Serie 7693A. Se utilizó el software Agilent MassHunter GC/MS para procesar los datos que se presentan aquí. Se diluyó un vial de patrón de calibración EUPAH con isooctano (Sigma-Aldrich, calidad Chromosolv, >99,5 %) para crear un rango de calibración de ocho puntos de 0,1-10 ppm. La fuente extractora 5977 MSD se modificó para incluir una lente de extracción de 9 mm y el filtro de masas se utilizó en modo de monitorización selectiva de iones (SIM). En la Tabla 1 se muestran los consumibles utilizados en este estudio.

Las pruebas experimentales han concluido que, en el caso de los compuestos PAH, una temperatura de la fuente más elevada² y una lente de extracción de gran apertura³ ayudan en gran medida a la linealidad y al rendimiento sin afectar apenas a la sensibilidad. Al ajustar las temperaturas de la fuente y del cuadrupolo para un determinado método, permitir un tiempo considerable para el equilibrio térmico del MSD y reajustar los nuevos valores programados de temperatura evitará retrasos e incoherencias debidos a los cambios de temperatura. Las Tablas 2 y 3 proporcionan los valores programados extendidos del método.

Tabla 1. Consumibles utilizados para la adquisición de datos EUPAH.

Descripción	Referencias Agilent
Patrón certificado EUPAH (250 µg/ml)	5190-0487
Jeringa para muestreador automático (10 µl)	G4513-80203
Séptum para inyector Advanced Green (verde)	5183-4761
Liner de inyección splitless ultrainerte con lana	5190-2293
Columna Agilent J&W DB-EUPAH (30 m × 250 µm, 0,25 µm)	122-9632
Lente de gran diámetro de la fuente extractora (9 mm)	G3870-20449

Tabla 2. Condiciones del método para EUPAH en un GC 8890.

Parámetro	Valor
Tamaño de jeringa	10 µl
Volumen de inyección	1 µl
Tipo de inyector	MMI
Modo de inyector	Splitless pulsada
Temperatura del inyector	330 °C
Presión de pulso	40 psi
Tiempo de pulso	0,5 minutos
Flujo de purga	50 ml/min
Tiempo de purga	0,9 minutos
Purga del séptum	3 ml/min
Gas portador	Helio
Columna	DB-EUPAH ref. 122-9632, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Equilibrio del horno	1 minuto
Programa del horno	80 °C durante 2 minutos 40 °C/min hasta 225 °C, mantener 6 minutos 2,5 °C/min hasta 330 °C, mantener 4,5 minutos
Duración del ciclo de GC	58,25 minutos
Línea de transferencia de MSD	320 °C

Tabla 3. Condiciones de análisis para EUPAH en un GC 5977/MSD (extractora).

Parámetro	Valor
Fuente	Lente de extracción de 9 mm
Bomba de alto vacío	Turbo
Modo	SIM
Sintonía	etune
Temperatura de fuente	325 °C
Temperatura del cuadrupolo	200 °C

Para minimizar la aparición de la discriminación en el inyector, se utilizaron liners splitless ultralíneos que contenían lana de vidrio en el inyector. Además, se aplicó un pulso de presión durante un corto período de tiempo después de la inyección. Las técnicas de presión pulsada a menudo se aplican al análisis de nivel de trazas para transferir de forma más eficaz los componentes de inyección a la columna. Esto también puede proporcionar un mejor control de la expansión del disolvente después de la vaporización en el liner de inyección del GC.

Resultados y comentarios

En la Figura 1 se muestra un cromatograma de ejemplo y en la Figura 2 se muestran las capturas ampliadas de los pares críticos y los valores de resolución calculados.

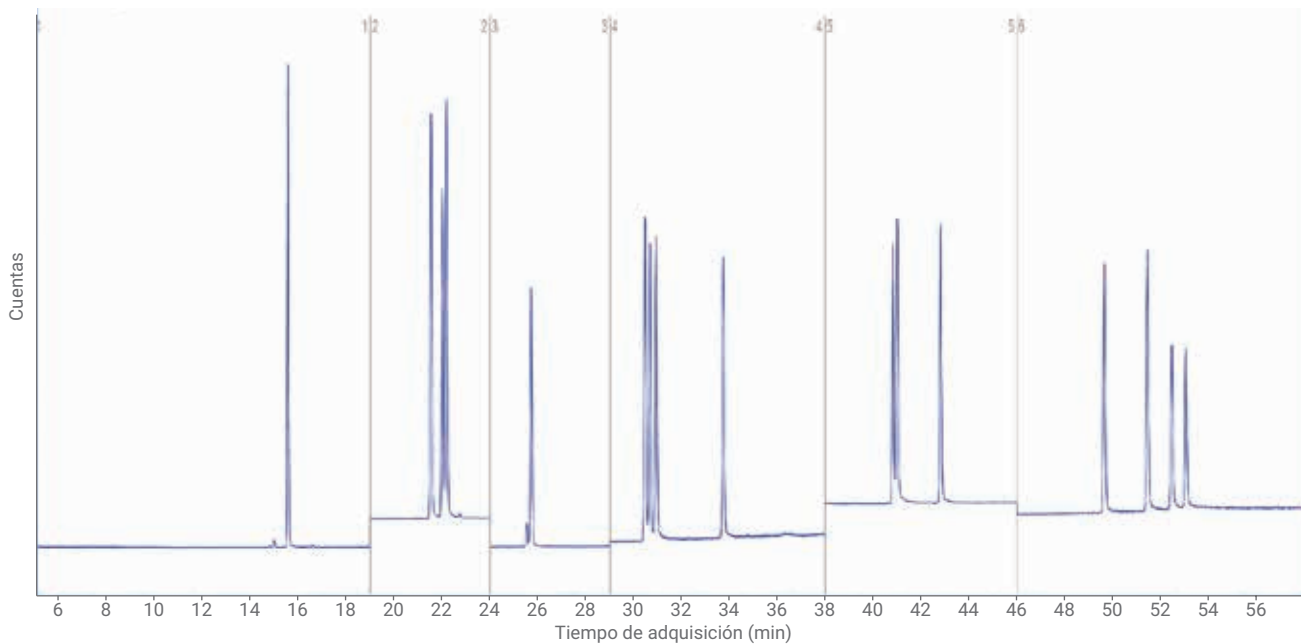


Figura 1. Cromatograma SIM resultante segmentado en el tiempo de un patrón EUPAH (1 ppm).

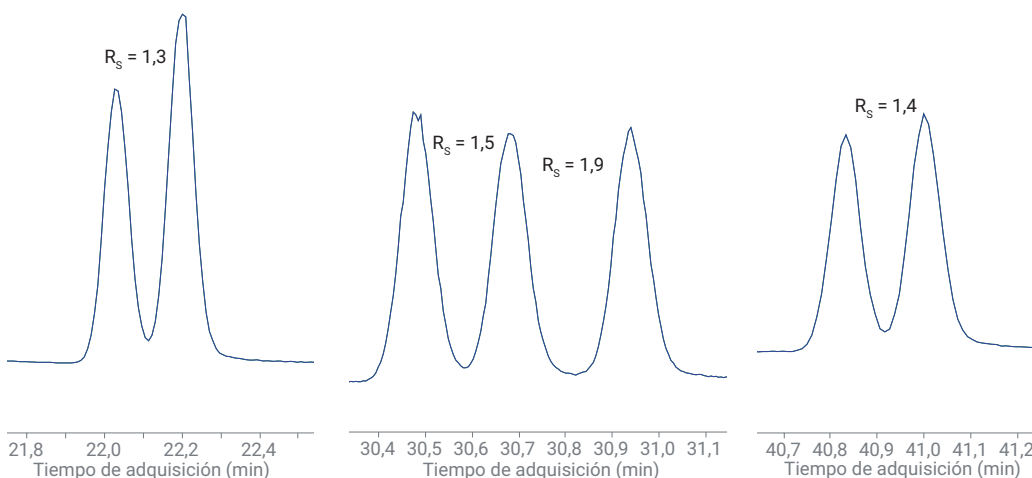


Figura 2. Valores de resolución para pares críticos para una inyección patrón de 1 ppm. Los valores de resolución se calcularon mediante la siguiente fórmula: $R_s = 1,18[\Delta RT/(\Sigma PW_{50})]$.

Se analizaron los patrones para una curva de calibración de ocho puntos, con blancos de soporte para evaluar el arrastre. Al trabajar en este rango de concentración, no se observó ningún arrastre. Para comprobar la precisión de la curva de calibración, se analizaron dos patrones de comprobación de calibración inmediatamente después de los blancos de calibración posterior. La curva de calibración se generó mediante una regresión lineal con ponderación inversa, y la Tabla 4 recoge los coeficientes de determinación. Comparación de la cantidad calculada obtenida después de la calibración con la cantidad diana en cada patrón generada con una precisión de $\pm 5\%$ por cada nivel de calibración para cada compuesto de la mezcla.

Tabla 4. Correlaciones lineales de las curvas de calibración con aplicación de ponderación inversa.

Compuesto	R ²
Benzo[c]fluoreno	0,9999
Benz[a]antraceno	0,9998
Ciclopenta[c,d]pireno	0,9999
Criseno	0,9998
5-metilcriseno	0,9999
Benzo[b]fluoranteno	0,9997
Benzo[k]fluoranteno	0,9997
Benzo[j]fluoranteno	0,9999
Benzo[a]pireno	0,9997
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,9990
Dibenzo[a,h]antraceno	0,9997
Benzo[g,h,i]perileno	0,9999
Dibenzo[a,l]pireno	0,9994
Dibenzo[a,e]pireno	0,9997
Dibenzo[a,i]pireno	0,9992
Dibenzo[a,h]pireno	0,9994

La duración del ciclo de GC puede disminuirse al optimizar el perfil de temperatura del horno. Una alternativa es convertir este conjunto de parámetros a una columna de diámetro menor⁴ con ayuda de las herramientas disponibles, como el traductor de métodos Agilent. Esta herramienta de software está integrada en el controlador GC para usuarios de sistemas de datos Agilent y está disponible como herramienta independiente que acompaña a la documentación del usuario. En el canal Agilent de YouTube⁵ hay vídeos de instrucciones sobre cómo utilizar esta herramienta. Una buena práctica para mejorar la duración del ciclo es comenzar con una serie de análisis prolongados, para demostrar la resolución entre los compuestos diana antes de acelerar el proceso de adquisición. Los análisis prolongados también deben evaluarse con matriz para determinar si los componentes adicionales de una muestra afectan a la cromatografía.

Conclusión

Esta nota de aplicación presenta un método que resuelve las parejas de PAH críticas en el patrón EUPAH analizado y una calibración precisa de los PAH constituyentes. Agilent ha creado una colección de productos en continua evolución para ayudar a los clientes en el desarrollo de procedimientos analíticos robustos a la vez que proporciona la flexibilidad necesaria para adaptarse a los diferentes niveles de complejidad de las muestras, a la supervisión normativa y al nivel de experiencia de los usuarios. El GC 8890A es la última incorporación a nuestra gama de opciones. Con diagnósticos integrados,

archivos de ayuda y aprendizaje, indicadores de mantenimiento y una gran cantidad de complementos compatibles, el GC 8890 combina las funciones del pasado con las nuevas e ingeniosas mejoras para incrementar la productividad del laboratorio.

Referencias

1. Smith, D.; Lynam, K. Análisis GC/MS de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) prioritarios de la Unión Europea (UE) con una columna GC Agilent J&W DB-EUPAH y una comparación de la prestación de las columnas. *Nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5990-4883ES, **2010**.
2. Prest, H.; Thomson, C. El MSD inerte 5973N: Uso de temperaturas más altas para la fuente de iones. *Nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5989-0678ES, **2004**.
3. Análisis de PAH en aceite de palma. *Nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5991-7520ES, **2016**.
4. Lynam, K. Análisis de PAH con columnas para GC de alta eficiencia: Selección de columnas y buenas prácticas. *Nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5990-5872ES, **2010**.
5. Canal Agilent de YouTube, Series de formación en traductor de métodos, <https://www.youtube.com/watch?v=Q-359Q4qD-Q>.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 28 de enero de 2019
5994-0485ES