



# APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES BASADAS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA AIRE

Manuel Gayo  
Responsable de Ventas  
Agilent Technologies

# 1. Análisis Simultáneo de Gases de Efecto Invernadero mediante Cromatografía de Gases



## Simultaneous Analysis of Greenhouse Gases by Gas Chromatography

Application

Environmental

© Agilent Technologies, Inc., 2010  
Printed in the USA  
January 15, 2010  
5990-5129EN

# Consideraciones previas

**CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O** son considerados los gases principales de **efecto invernadero** en la atmósfera terrestre.

La medida continuada de estos gases proporciona información significativa para evaluar la tendencia de las emisiones de gases de efecto invernadero y proporcionan una ayuda para combatir el **cambio climático**.

Agilent ha desarrollado una variedad de **analizadores** (soluciones SP1) basadas en el **7890A GC** que detectan de manera simultánea CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O en muestras de aire.

Estos analizadores pueden también ser usados para otras aplicaciones, como emisiones de suelos, de plantas u otros estudios donde los analitos de interés contengan estos gases.



# Analizadores para Gases de Efecto Invernadero

- 7890-0468**      *Greenhouse Gas Analyzer with the detection of 0.4 ppm to 0.2% Carbon Dioxide 0.2 ppm to 20% Methane, and down to 30 ppb Nitrous Oxide*
- 7890-0467**      *Greenhouse Gas Analyzer with the detection of 0.4 ppm to 20% Carbon Dioxide, 0.2 ppm to 20% Methane, and down to 30 ppb Nitrous Oxide*
- 7890-0505**      *Modified 7890-0468 Greenhouse Gas Analyzer with Headspace Interface*
- 7890-0504**      *Modified 7890-0467 Greenhouse Gas Analyzer with Oxygen/Nitrogen Separation*
- 7890-0542**      *Fast Greenhouse Gas Analyzer*

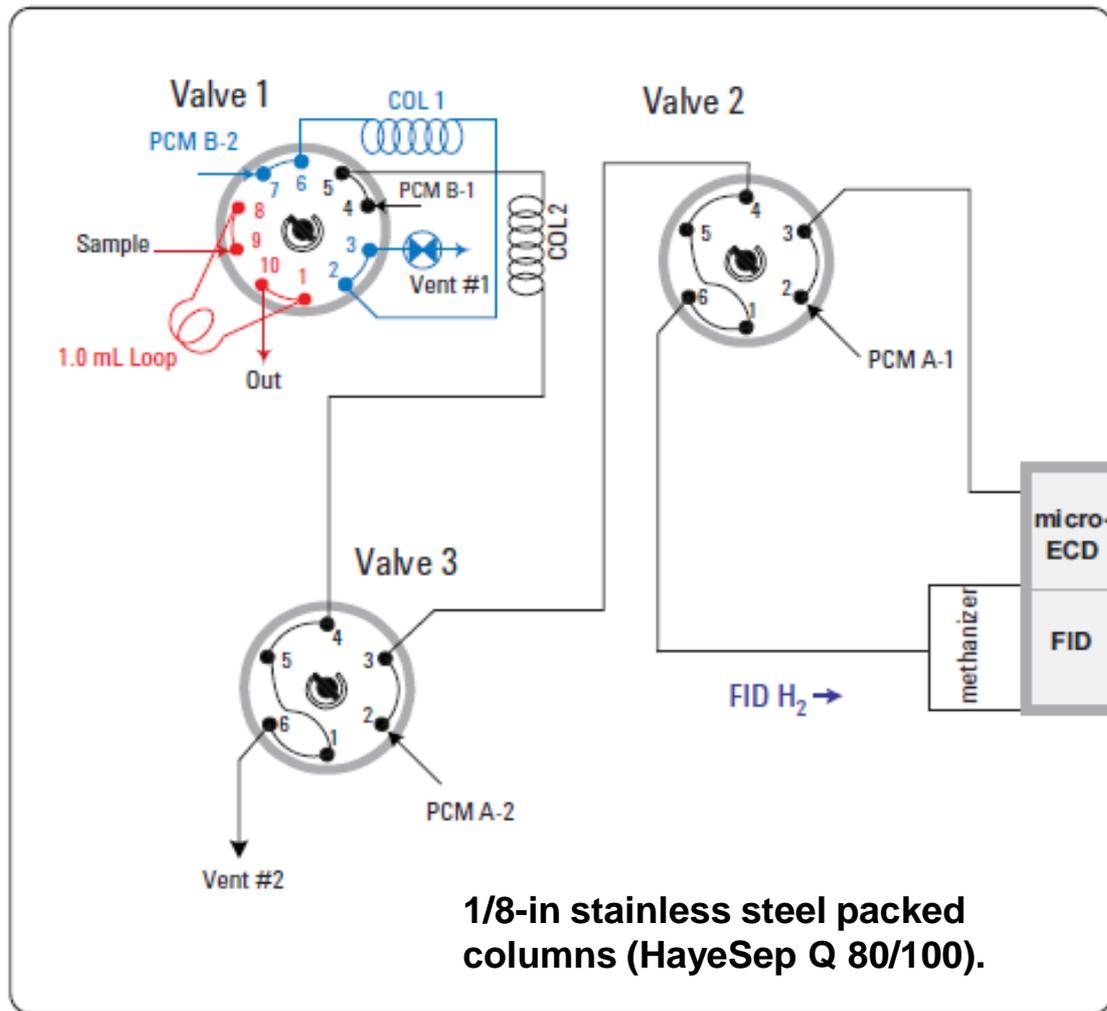
# Analizador SP1-7890-0468/ 7890-0505

## Sistema monocanal con dos detectores para determinar $N_2O$ , $CO_2$ y $CH_4$

La muestra se inyecta en una columna corta tipo HayeSep Q (columna 1) que separa aire,  $CO_2$  y  $CH_4$  del agua. Todos los analitos que salen después del  $N_2O$  se envían (*backflushed*) al exterior (vent 1).  $N_2O$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  se separan en COL 2.

El aire ( $O_2$ ) debe enviarse fuera del metanizador y del micro-ECD a través de vent 2.

El  $CO_2$  se convierte en  $CH_4$  mediante el metanizador y se mide en el FID. Una vez el  $CO_2$  eluye de la columna 2, el flujo se desvía hacia el detector micro-ECD para medir el  $N_2O$



# Condiciones Típicas de GC

---

Valve temperature	100 °C
-------------------	--------

Oven temperature	60 °C
------------------	-------

---

Methanizer Temperature	370°C
------------------------	-------

---

Sample loop	1mL
-------------	-----

---

Column 1,2 flow (N2)	21 mL/min (at 60C), constant pressure
----------------------	---------------------------------------

---

Temperature : 250°C

FID

H2 flow: 48 mL/min

Air flow: 500 mL/min

Make up (N2): 2mL/min

---

ECD

Temperature : 350°C

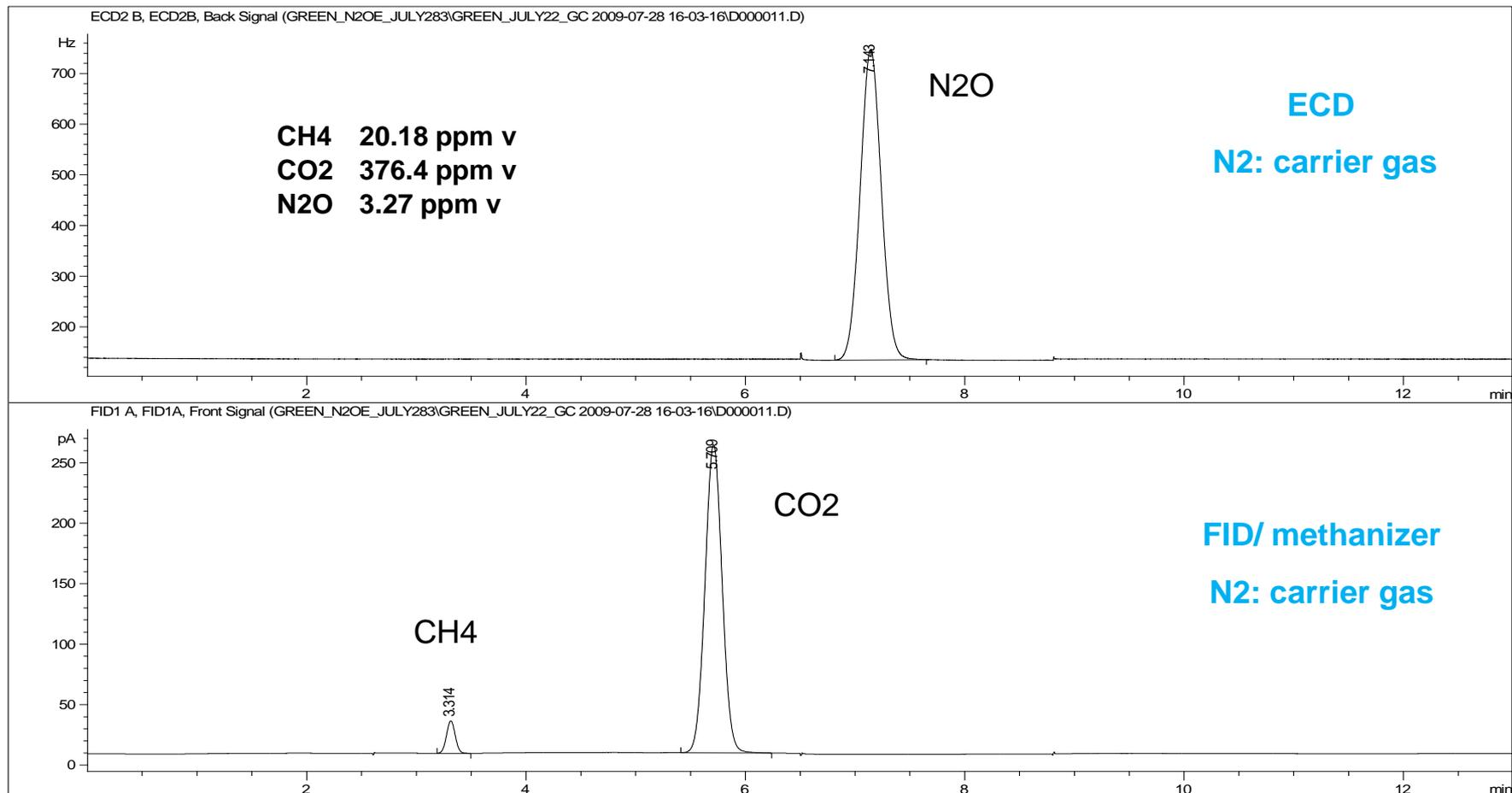
Make up, Ar-CH4(5%): 2mL/min

---

**SP1 7890-0505 modifica SP1 7890-0468 usando una válvula de 6 vías en lugar de una de 10 vías para conseguir muestreo automático a través de un *Headspace***

**Se usa un sistema dinámico de mezcla para preparar los patrones de baja concentración, usando N<sub>2</sub> como diluyente**

# Cromatograma de Patrones



# Precisión cuantitativa excelente

Name	Average (Area)	STD DEV	RSD%
CH4	149.26	0.29	0.20
CO2	2779.04	17.16	0.62
N2O	8253.96	11.06	0.13

Greenhouse gases standards concentration, ppm V  
CH4: 20.18, CO2: 376.4, N2O:3.27

Repeatability for Greenhouse Gases Standards  
(n=21, exclude the first run)

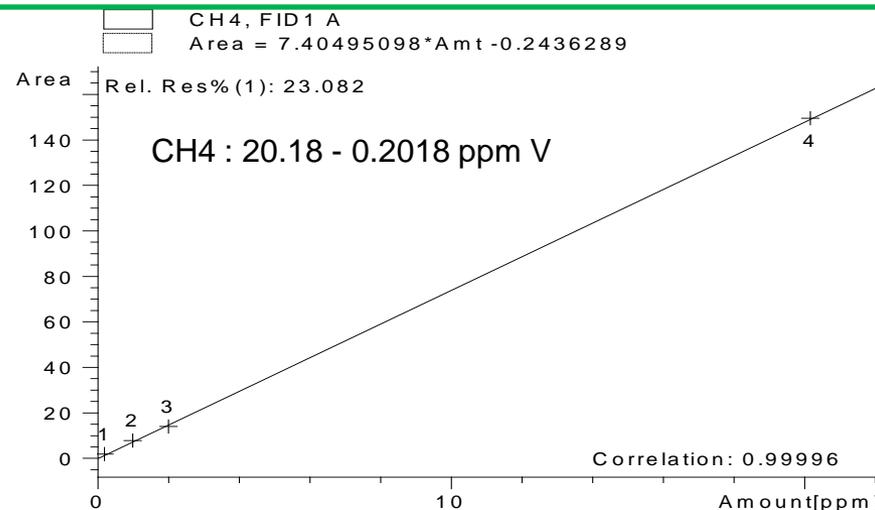
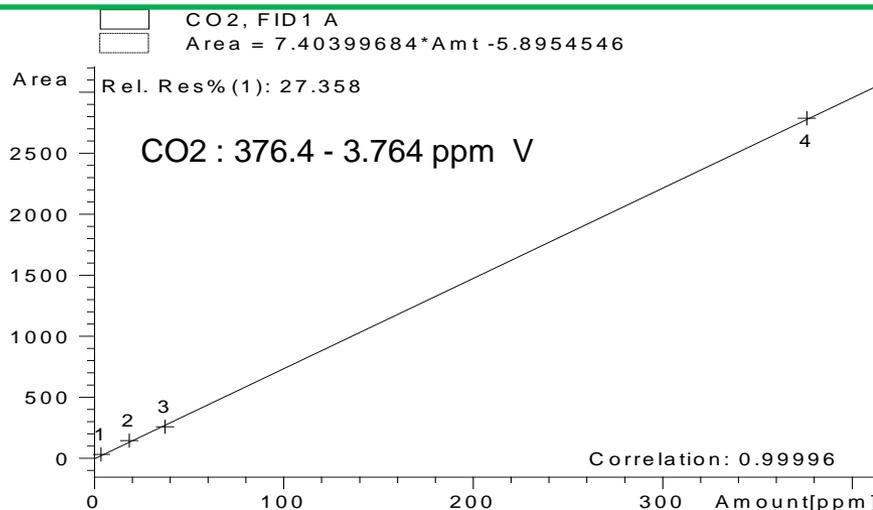
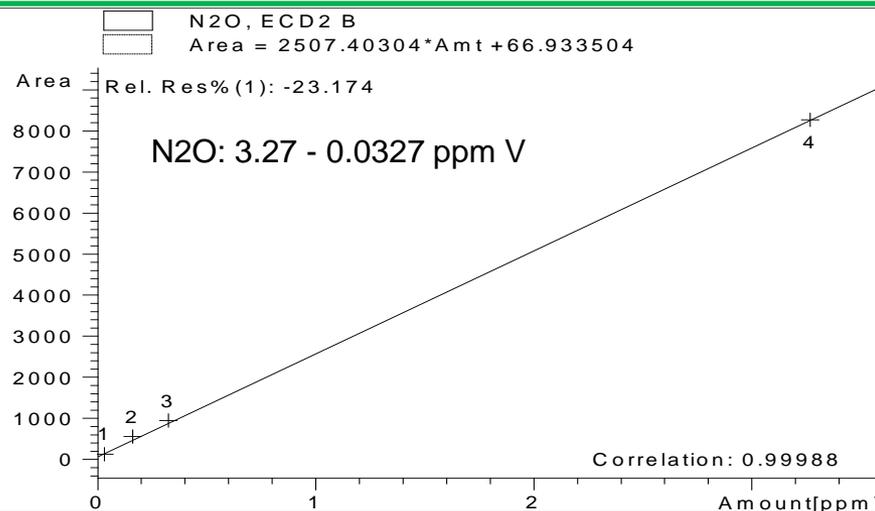
# Calibración multinivel usando un sistema dinámico de mezcla

## Standards sample information

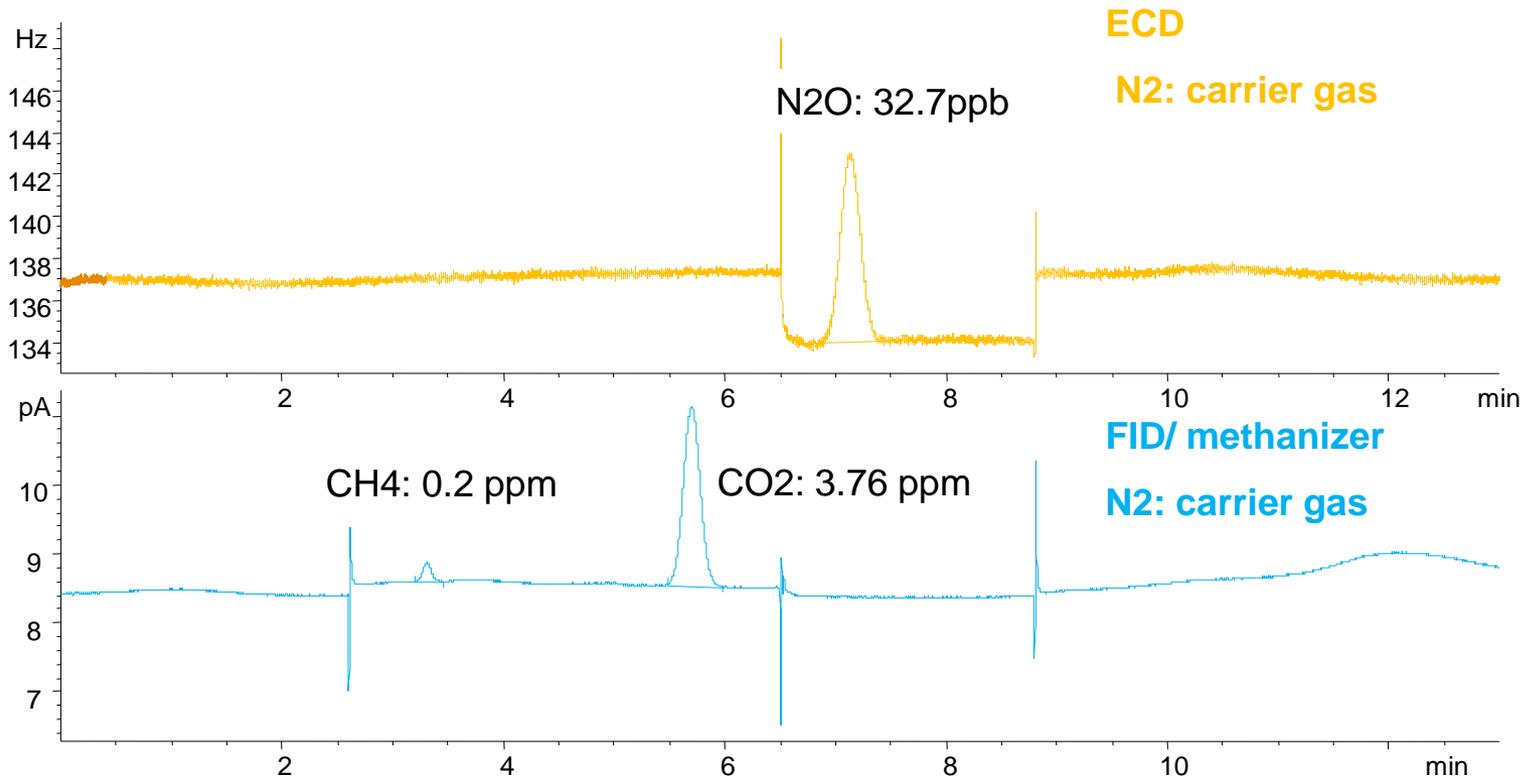
Greenhouse gases standards are diluted for multi-level calibration by dynamic blending

### Concentration, ppm V

	Original	10 X diluting	20 X diluting	100X diluting
CH4	20.18	2.018	1.009	0.2018
CO2	376.4	37.64	18.82	3.764
N2O	3.27	0.327	0.1635	0.0327



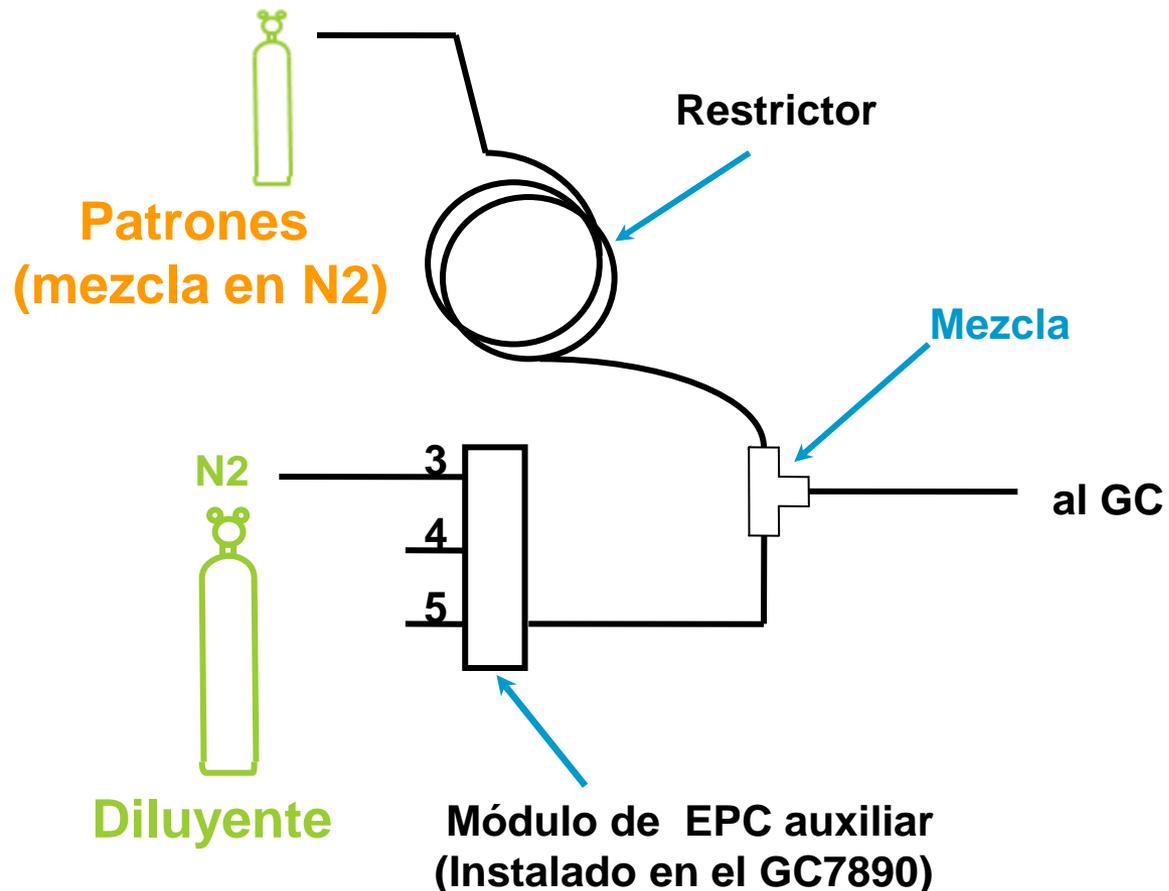
# Cromatograma para patrones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O con dilución 1:100



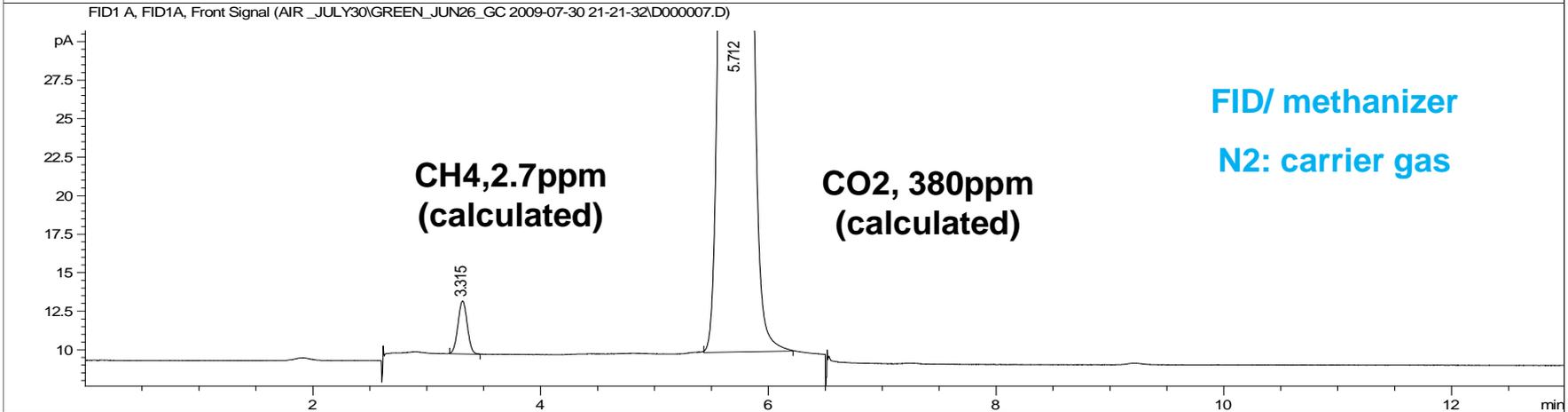
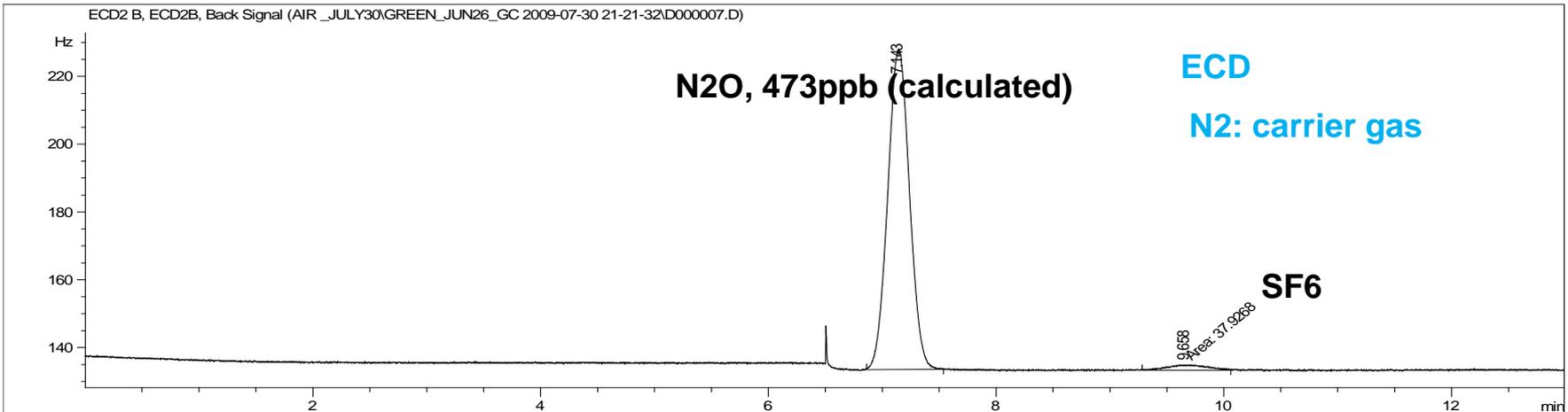
... Excelente Sensibilidad

# Sistema dinámico de mezcla

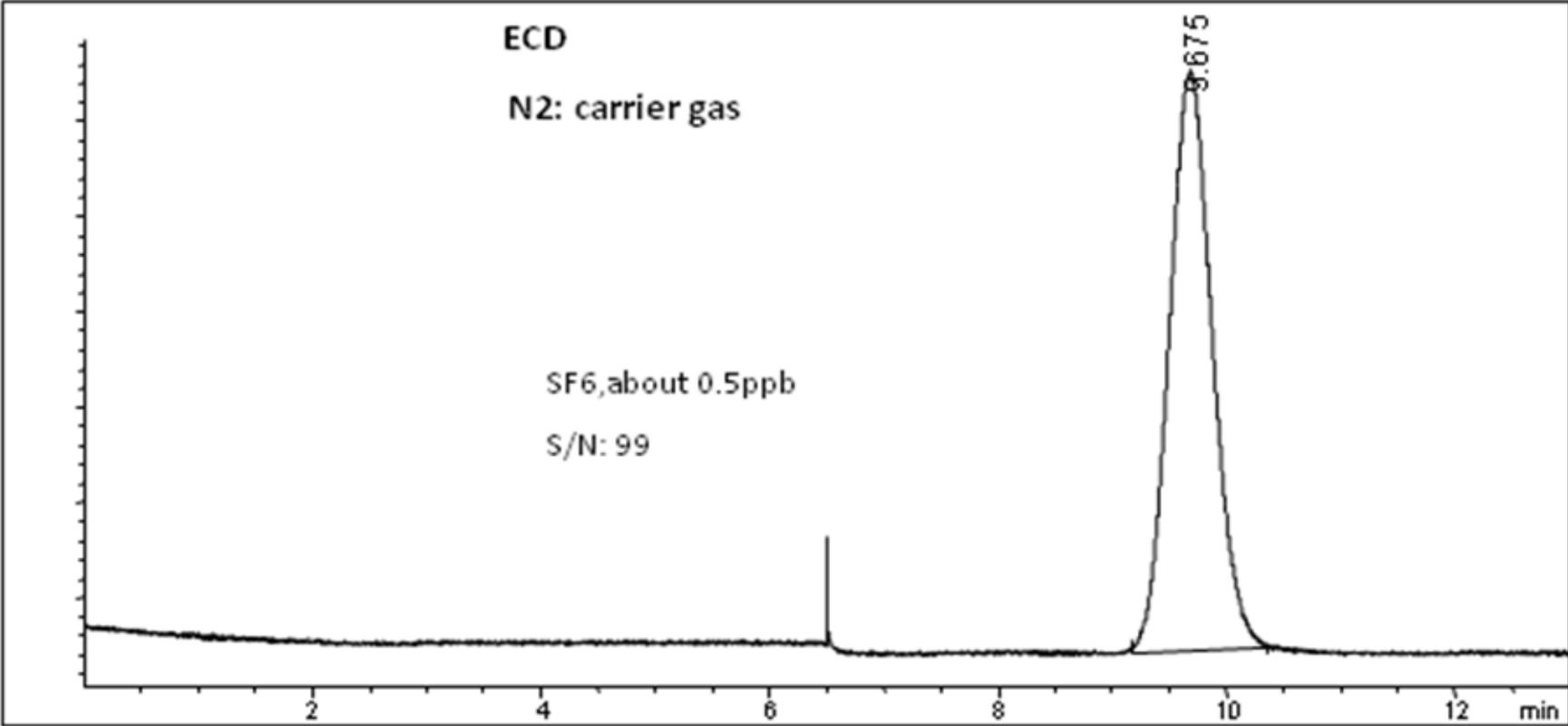
Preparación automática de patrones utilizando el control electrónico de neumática del GC7890



# Cromatograma de Muestra Real (Aire de Laboratorio)



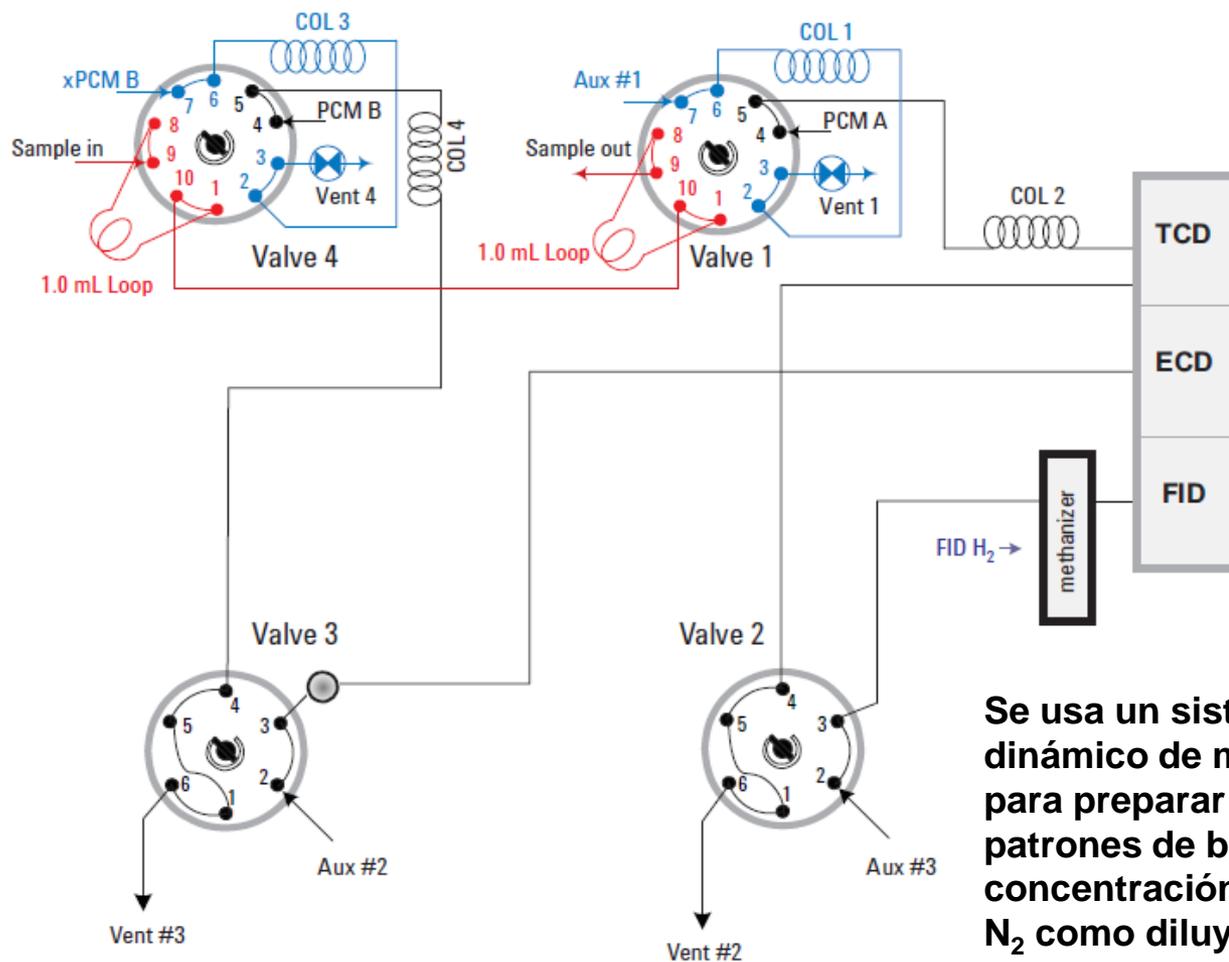
# Cromatograma de un patrón de SF<sub>6</sub> (0.5 ppb aprox.)



# Analizador SP1-7890-0467

## Canales independientes para el N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

CO<sub>2</sub> puede analizarse a niveles más amplios de concentración

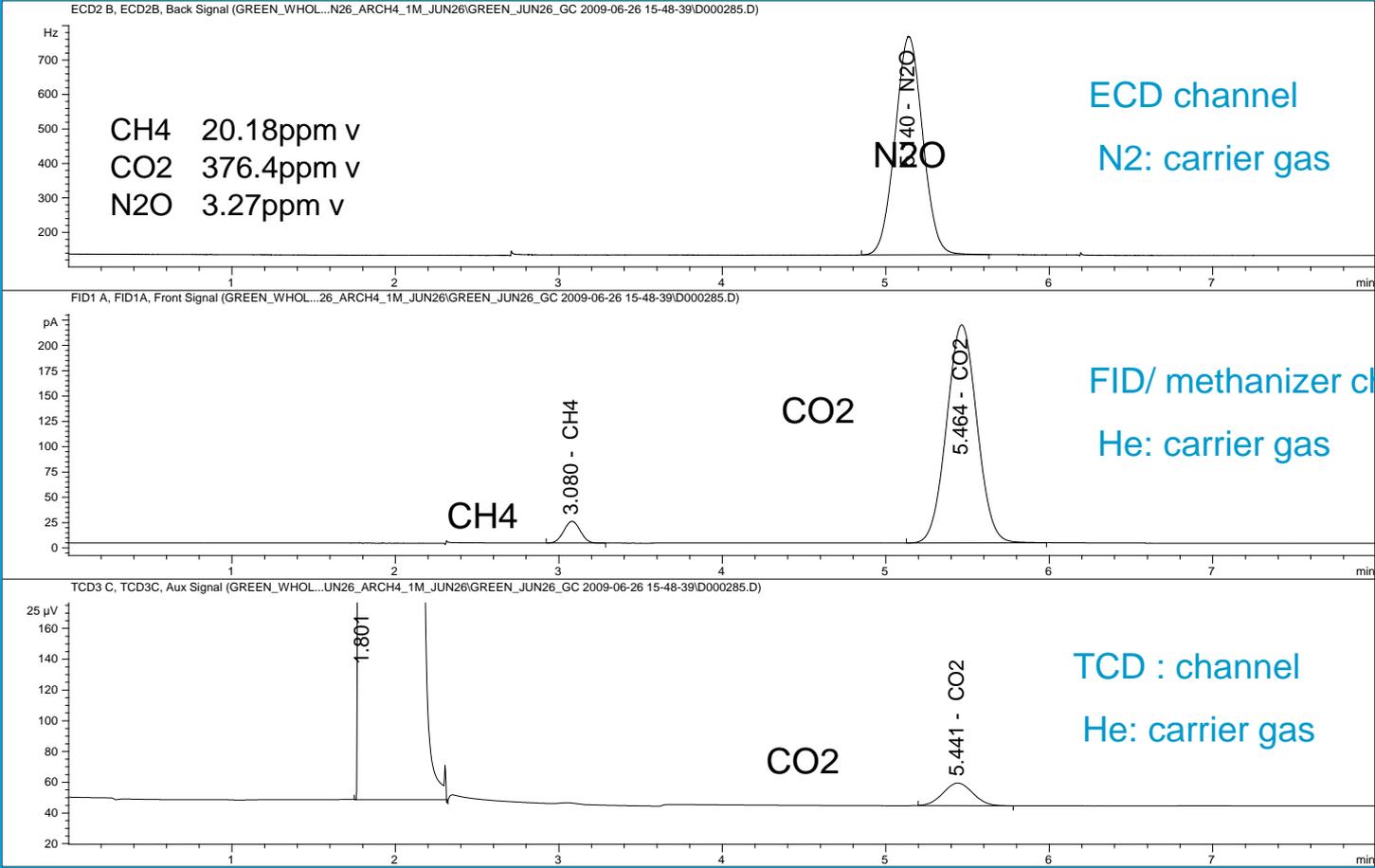


**Se usa un sistema dinámico de mezcla para preparar los patrones de baja concentración usando N<sub>2</sub> como diluyente**

# Condiciones Típicas de GC

Valve temperature	100 °C
Oven temperature	60 °C
Sample loop	1mL
Column 1,2 flow (He)	21 mL/min (at 60C),, constant pressure
Column 3, 4 flow (N2)	21 mL/min (at 60C),, constant pressure
	Temperature : 200°C
FID	H2 flow: 48 mL/min
	Air flow: 500 mL/min
	Make up (N2): 2mL/min
	Temperature: 200°C
TCD	Reference flow: 40 mL/min
	Make up: 2 mL/min
ECD	Temperature : 350°C
	Make up, Ar-CH4(5%): 2mL/min
Methanizer	Temperature : 370°C

# Cromatograma de patrones



# Precisión cuantitativa para patrones (n=20, excluyendo el primer análisis)

Name	Average (Area)	STD DEV	RSD%
CH4	151.61	0.64	0.42
CO2(FID)	2788.51	14.72	0.53
N2O	7467.92	13.91	0.19
CO2(TCD)	186.00	0.80	0.43

Greenhouse gases standards concentration, ppm V  
CH4: 20.18, CO2: 376.4, N2O:3.27

**... Excelente Precisión cuantitativa**

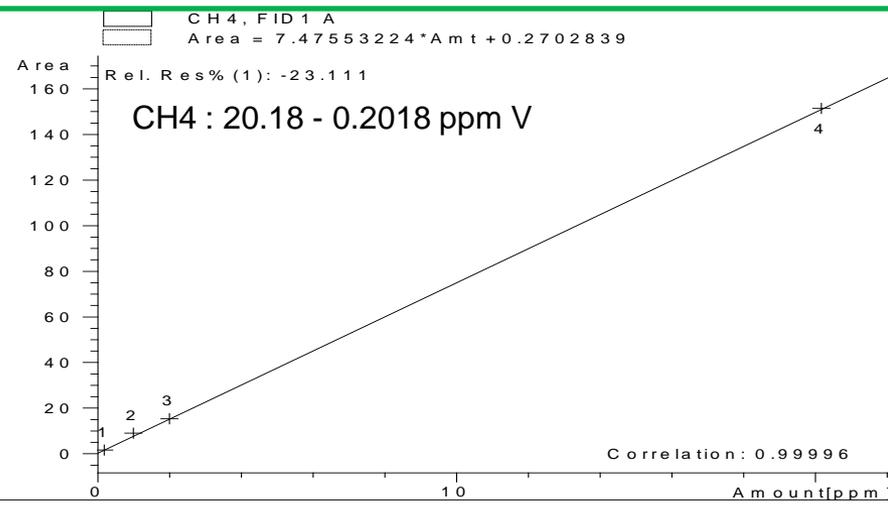
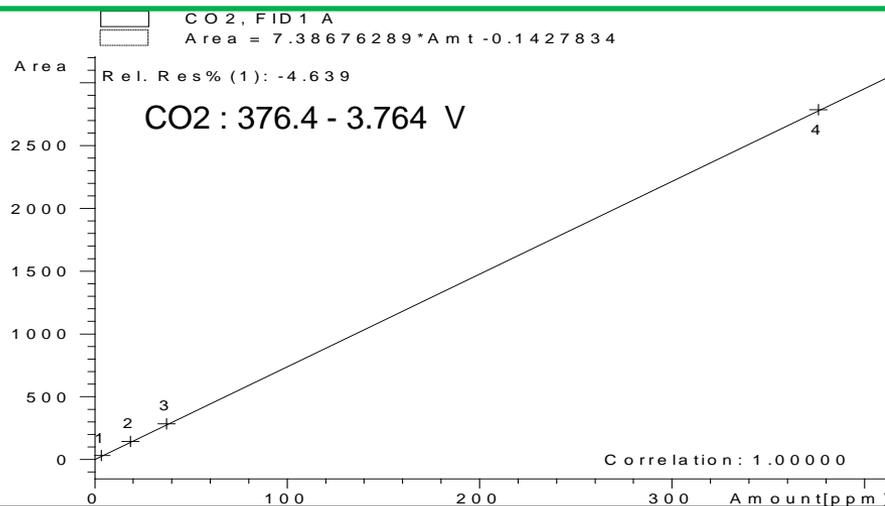
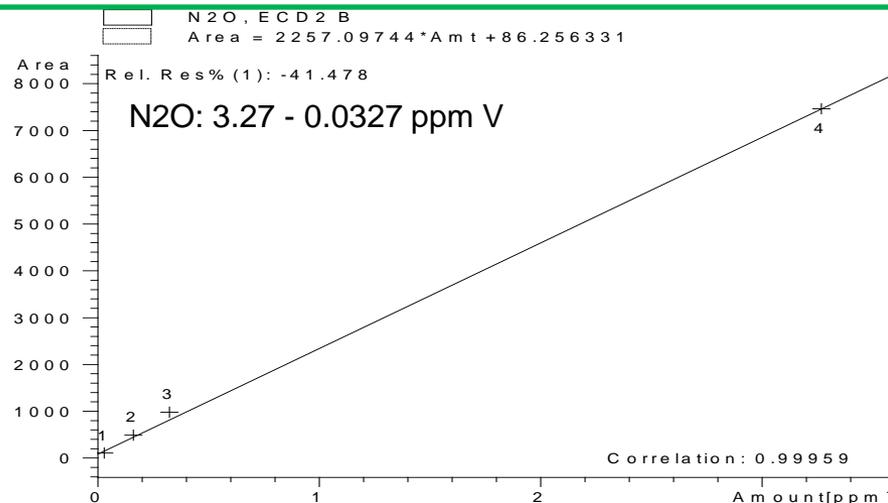
# Calibración Multinivel usando un sistema dinámico de mezcla

## Standards sample information

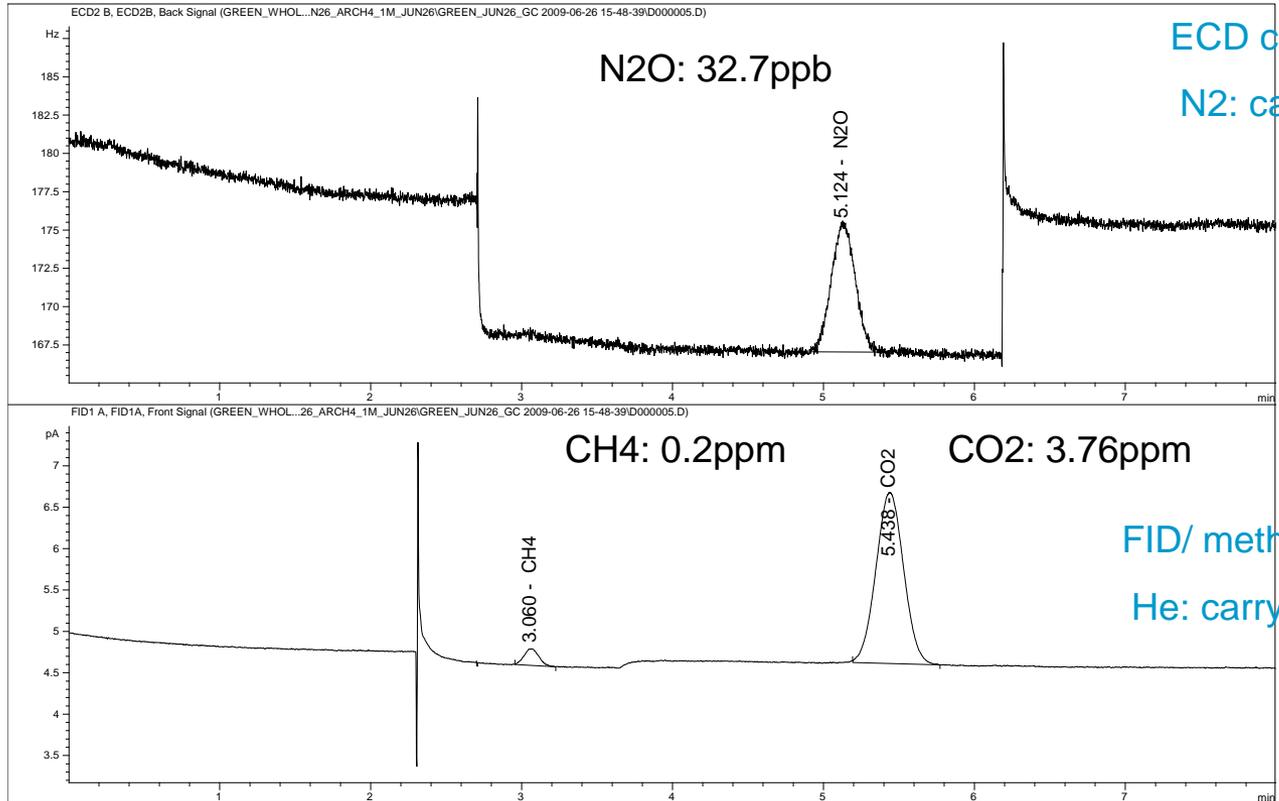
Greenhouse gases standards are diluted for multi-level calibration by dynamic blending

### Concentration, ppm V

	Original	10 X diluting	20 X diluting	100X diluting
CH4	20.18	2.018	1.009	0.2018
CO2	376.4	37.64	18.82	3.764
N2O	3.27	0.327	0.1635	0.0327



# Cromatograma para patrones de N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con dilución 1:100

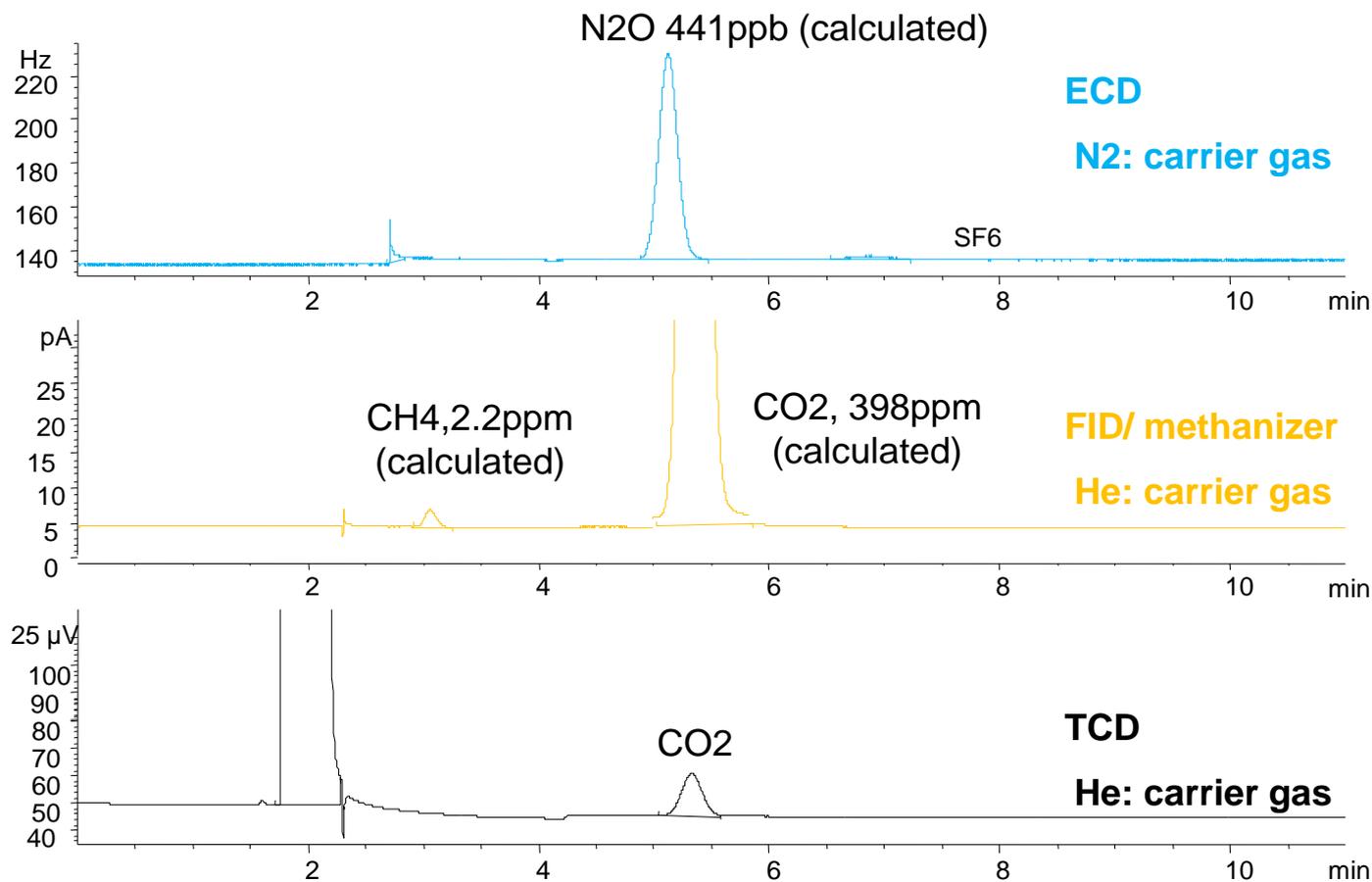


ECD channel  
N<sub>2</sub>: carry gas

FID/ methanizer channel  
He: carry gas

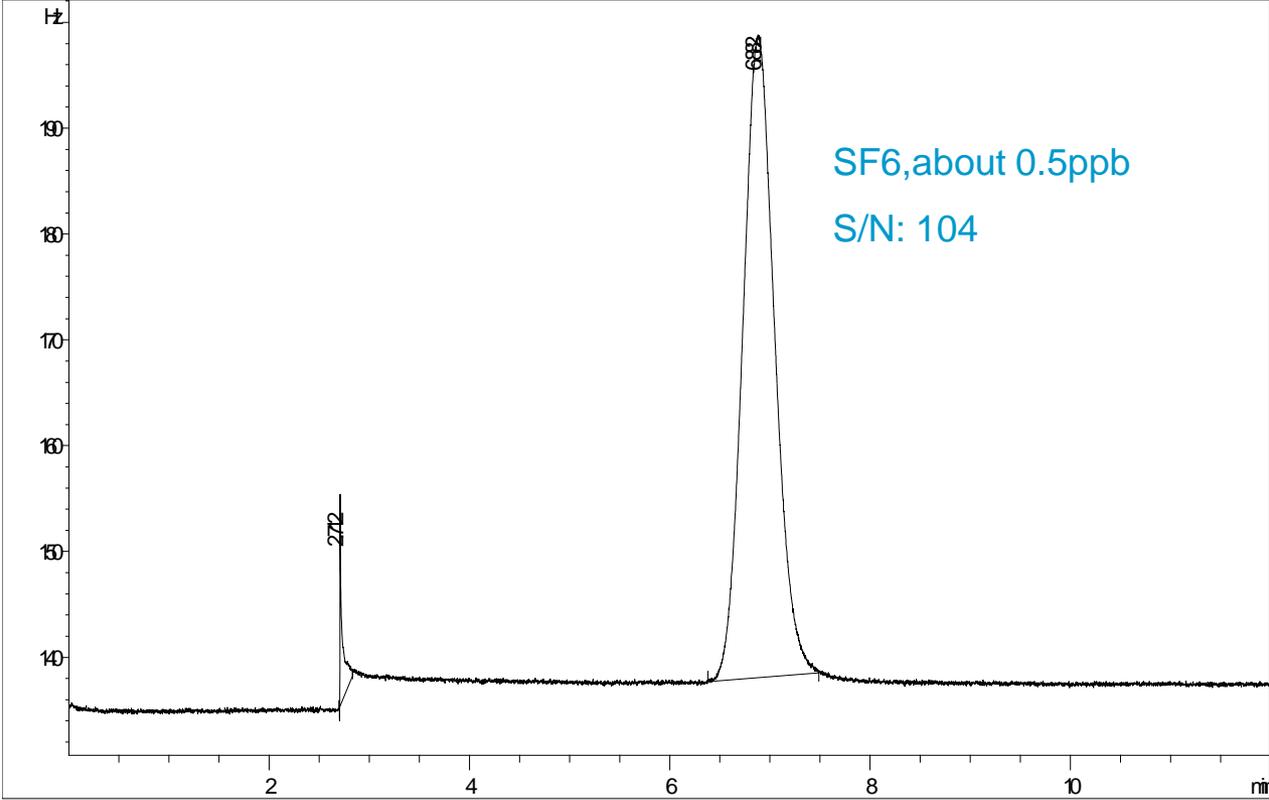
... Excelente Sensibilidad

# Cromatograma de muestra real



Los resultados obtenidos mediante  
**SP1-7890-0467** son equivalentes a **SP1-7890-0468**

# Cromatograma para patrón de SF6 (100ppb) Diluido 200x



# Resumen-1

- ✓ El **GC 7890A** con un sistema **multiválvulas**, detector de microcaptura electrónica, **μECD**, y **metanizador-FID** proporciona análisis simultáneo de gases de efecto invernadero en una única inyección.
- ✓ La elevada sensibilidad del detector **μECD** asegura la detección de **N<sub>2</sub>O** a niveles de **ppb**.
- ✓ Se usa una simple unión basada en **Tecnología de Flujo Capilar** para conectar las válvulas y el **μECD**, mejorando la eficacia cromatográfica (mejor forma de pico).
- ✓ El sistema puede utilizarse fácilmente para determinar hexafluoruro de azufre, **SF<sub>6</sub>**.

## Resumen-2

- ✓ El analizador **SP1 7890-0468** dispone de **un único canal** con una configuración de válvulas más simple que permite usar una válvula de 6-puertos en lugar de una de 10-puertos para permitir el análisis automático a través de un muestreador tipo **Headspace**.
- ✓ El analizador **SP1 7890-0467** tiene **2 canales** separados con tres detectores para conseguir resultados más rápidos. Esta configuración aumenta la flexibilidad para realizar el tiempo de cambio de válvulas de manera más fácil y un desarrollo de método más simple. El uso de un tercer detector de conductividad termica, **TCD**, también permite medir un rango amplio de concentraciones de CO<sub>2</sub>.
- ✓ Los resultados obtenidos con ambos analizadores son los mismos para la detección de gases de efecto invernadero (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>).

# 2. ANÁLISIS RÁPIDO *ON-LINE* DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE MEDIANTE EL SISTEMA AGILENT 5975T LTM GC/MSD CON DESORCIÓN TÉRMICA



**Fast Continuous Online Analysis of  
VOCs in Ambient Air using Agilent  
5975T LTM GC/MSD and Markes TD**

Application Note

Environmental

© Agilent Technologies, Inc., 2010  
Printed in the USA  
September 13, 2010  
5990-6321EN

# Agilent GC/MS 5975T LTM GC/MSD *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS transportable de  
altas prestaciones*



# 5975T/LTM - GC/MSD Transportable

## Agenda

¿Por qué se requiere un GC/MS transportable?

Características y especificaciones del GC/MS 5975T

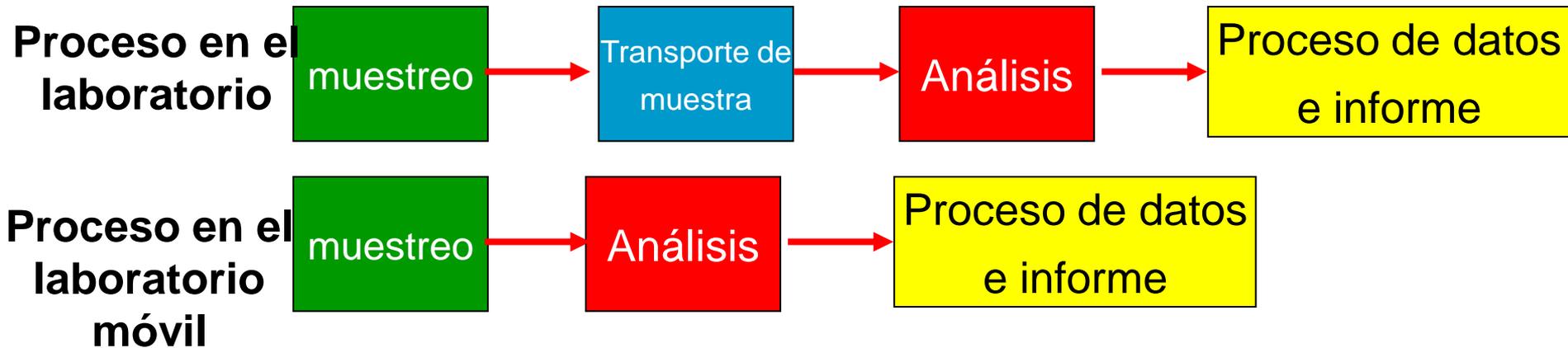
Tecnologías de preparación de muestra

Aplicaciones 5975T

- **VOCs en aire**
- **Armas químicas VX**
- Pesticidas en vegetales
- Pesticidas en aguas
- Nitrobenzeno en agua
- PAHs en suelos



# ¿Por qué se necesita un laboratorio móvil?



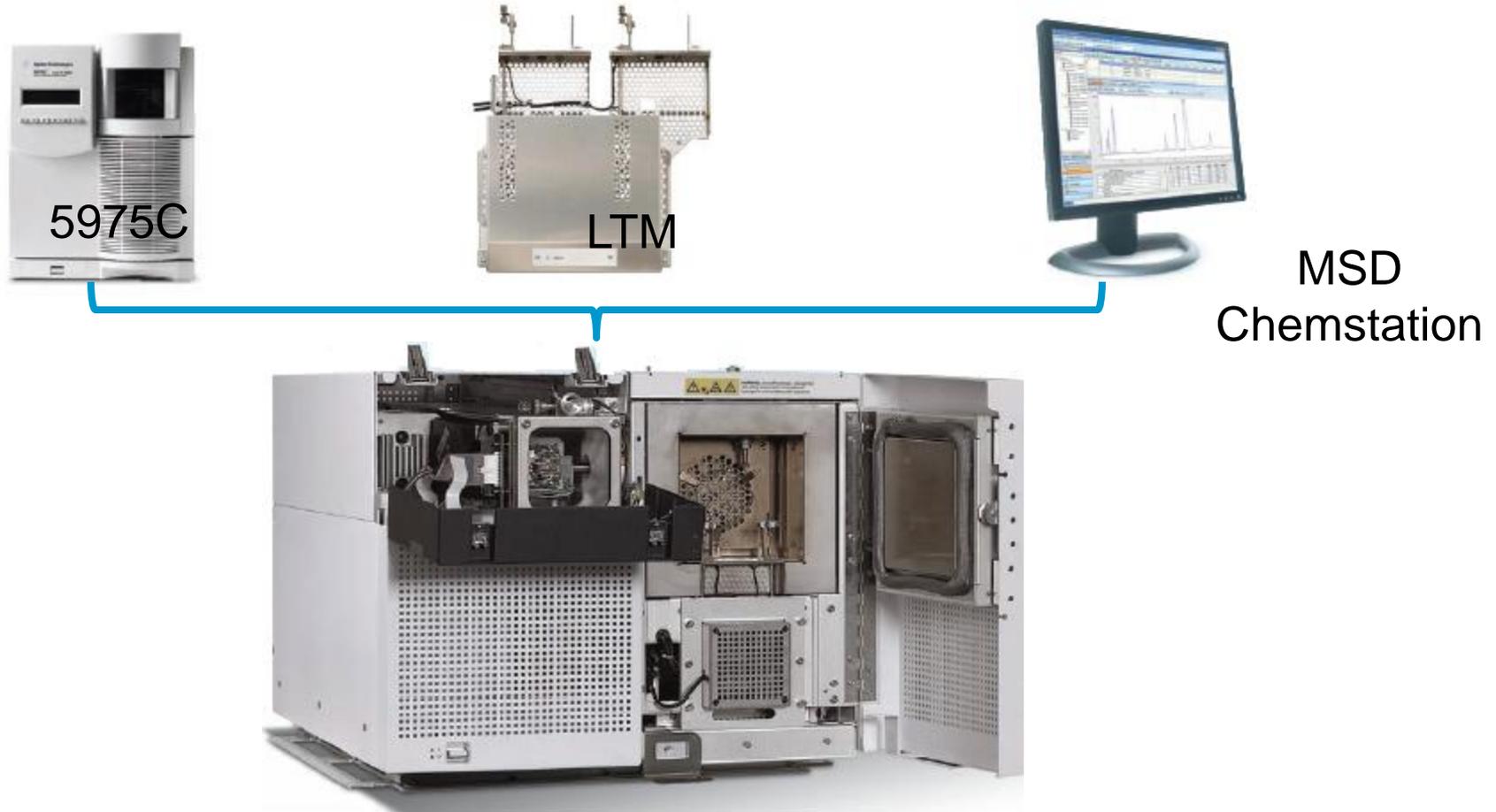
- **Laboratorio móvil para “Resultados inmediatos”.**
  - Permite ahorro desde N horas a N días comparado con un análisis en el laboratorio y ayuda a tomar decisiones in situ.
- **No hay tiempos de espera. Mejor exactitud sin degradación de la muestra.**

# El reto:

**Desarrollar un GC-MS transportable de alta calidad y máximo rendimiento**



# 5975T: Primer GC/MS Transportable Agilent con el rendimiento equivalente al de un equipo de laboratorio convencional



- Equipar el 5975 GC/MSD de altas prestaciones con software MSD Chemstation e integrar la tecnología exclusiva LTM con un diseño especial para el transporte

# Agilent GC/MS *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Prestaciones propias del 5975C

- **Fuente de ionización inerte** – el más alto rendimiento para compuestos activos (por ejemplo, polares)
- **Cuadrupolo calentado monolítico de cuarzo y recubierto de oro** – máxima estabilidad
- **Bomba turbo de 70 L/s** – para aplicaciones de máxima exigencia
- **Rango de masas de 1.8u a1050u** – rango de aplicaciones muy extenso
  - **Espectros de impacto electrónico clásicos** – tecnología de cuadrupolo, que proporciona espectros típicos que aparecen en librerías tipo NIST.
  - **Listo para trabajar con software de deconvolución (DRS) y congelación de tiempos de retención (RTL)-** screening rápido de compuestos diana en matrices complejas.



# Agilent GC/MS Out of Lab

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Otras ventajas del Agilent 5975T:

- **Métodos compartidos** – un desarrollo único que permite su uso en varios equipos
- **Bases de datos de compuestos diana (target)** – Las bases de datos RTL incluyen cientos de compuestos con información de tiempos de retención y abundancias relativas de iones presentes.
- **SIM/Scan** – máxima sensibilidad en modo SIM para compuestos diana y modo barrido (SCAN) para compuestos desconocidos
- **Paquetes de Deconvolución** – para matrices complejas
- **Certificado para uso con hidrógeno** – chequeado para una operación segura usando H<sub>2</sub> como gas portador (permite usar generadores)



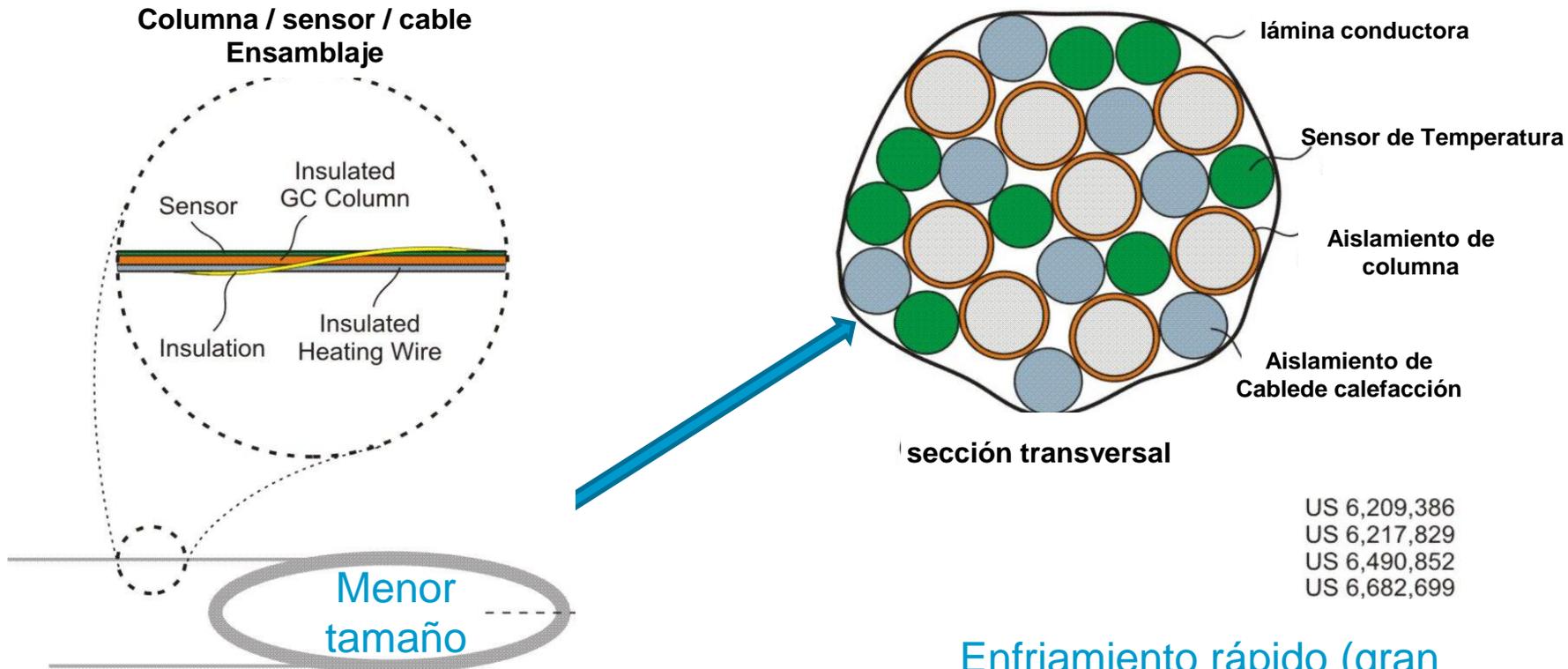
**5975T LTM  
GC/MSD**



# Agilent GC/MS Out of Lab

Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD

## Tecnología **L**ow **T**hermal **M**ass (**LTM**)



US 6,209,386  
US 6,217,829  
US 6,490,852  
US 6,682,699

Enfriamiento rápido (gran superficie con masa pequeña)

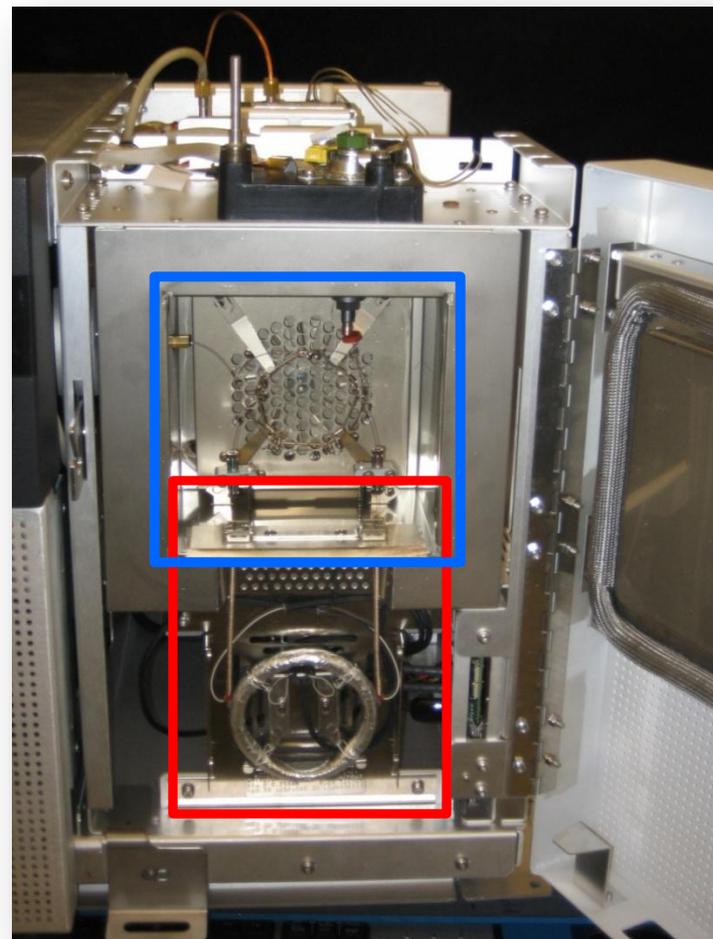
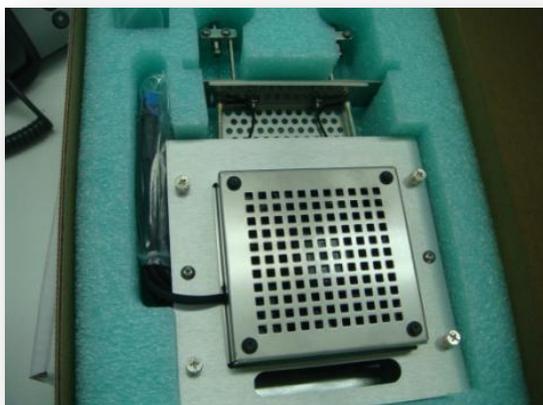
Eficiente y rápida programación de la temperatura

# Agilent GC/MS *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Tecnología integrada LTM

- Precolumna preinstalada
- Acceso frontal fácil al módulo LTM
- Inyector S/SL estándar
- Control electrónico de presión total EPC.

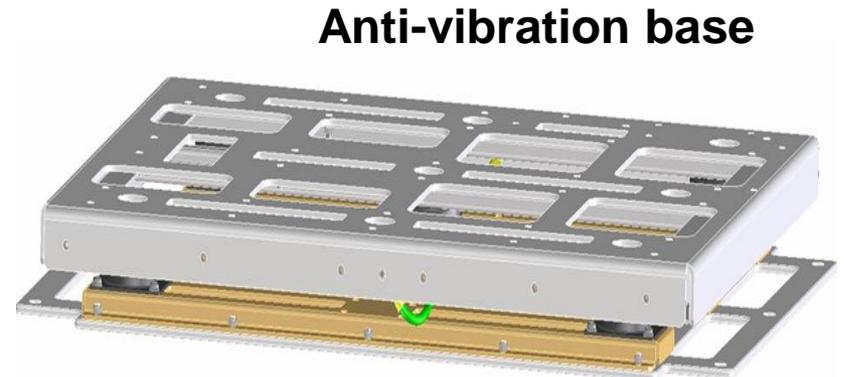


# Agilent GC/MS *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Diseño para su uso fuera del laboratorio

- La tecnología de columnas LTM ayuda a reducir el consumo en un **46%**, disminuir el tamaño en un **38%** y el peso en un **35%**
  - **Dispone de un diseño para su transportabilidad.**
- **Los ensayos de calidad anti-vibración cumplen con requisitos militares: Método US military MIL-STD-810F:514.5C-3**



# Agilent GC/MS *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Diseño para su uso fuera del laboratorio

- ✓ **Bomba externa libre de aceite** – adecuada para aplicaciones en campo
- ✓ **Caja de envío reutilizable** – Permite enviar el 5975T por avión, tren y otros vehículos a cualquier parte.



# Agilent GC/MS *Out of Lab*

*Desarrollo de un GC/MS de altas prestaciones- 5975T LTM GC/MSD*

## Análisis más rápidos

- El módulo de columna LTM permite separaciones rápidas y ciclos de análisis más cortos
- Cambio rápido y fácil de la columna LTM
- DRS y bases de datos RTL- screening rápido de compuestos diana en matrices complejas, ahorro de tiempo en el proceso de datos y resultados más precisos.
- Tecnología de mantenimiento de vacío para una rápida puesta en marcha fuera del laboratorio.



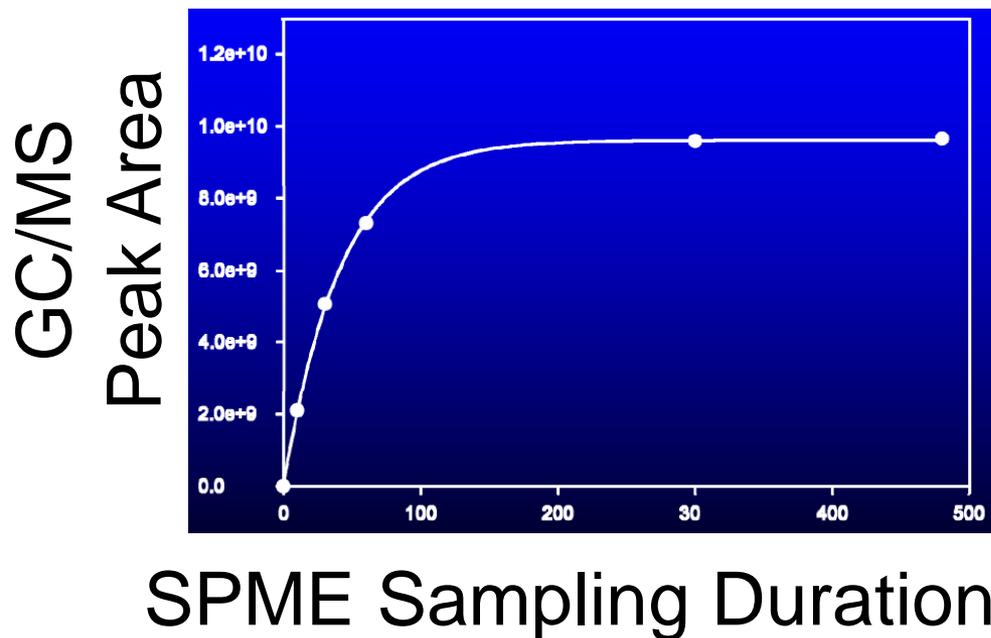


# Tecnología de preparación de muestra para un laboratorio móvil

- ✓ **Micro extracción en fase sólida (SPME)**
- ✓ **Desorción térmica (TD)**

❖ **SPME y TD se utilizan en múltiples aplicaciones.**

# SPME para *screening* GC/MS fuera del laboratorio



- Preparación de muestra rápida para gases y líquidos.
- Permite preparar muestras en menos de 10 minutos

# Desorción térmica para análisis de gases y compuestos volátiles

- ✓ Elevada sensibilidad para análisis de compuestos volátiles en aire a bajas concentraciones
- ✓ Medida *on-line* y *off-line*



# ¿Qué es la Desorción Térmica?

- Extracción de los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) de una muestra utilizando **calor** y un **gas inerte**

Técnica de Análisis que permite: El muestreo, la extracción e inyección en GCMS .

- Válida para determinación desde:

acetileno ( $C_2H_2$ ) -> n- $C_{40}$

- No válida para gases permanentes:

( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  etc...)



# ¿Qué se puede analizar por TD?

## Si

- Cualquier compuesto con mayor volatilidad que el n-C<sub>40</sub> (b.p. <500°C) Que se pueda analizar por cromatografía de gases\*. El absorbente o la matriz que contiene los analitos deben ser compatibles con las altas temperaturas requeridas

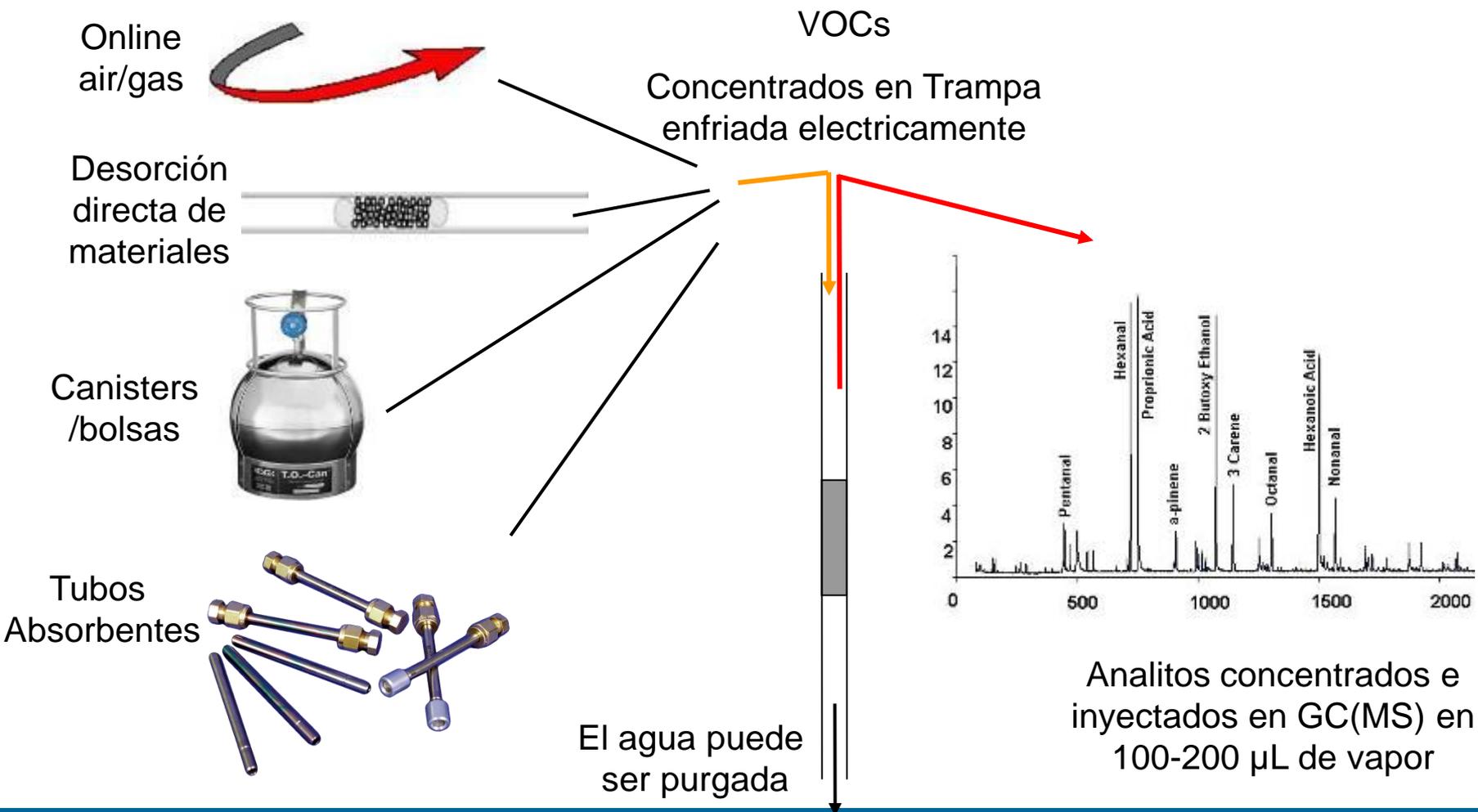
\*En aire ambiente los compuestos orgánicos en fase de vapor suelen ser < n-C16

## No

- Compuestos que no son compatibles con el análisis por GC o que requieran un análisis especial, por ejemplo la inyección cold on-column
  - Metano
- Compuestos menos volátiles que el n-C<sub>40</sub> (no-volátiles)
  - La mayoría de los gases inorgánicos(permanentes) - O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, etc;

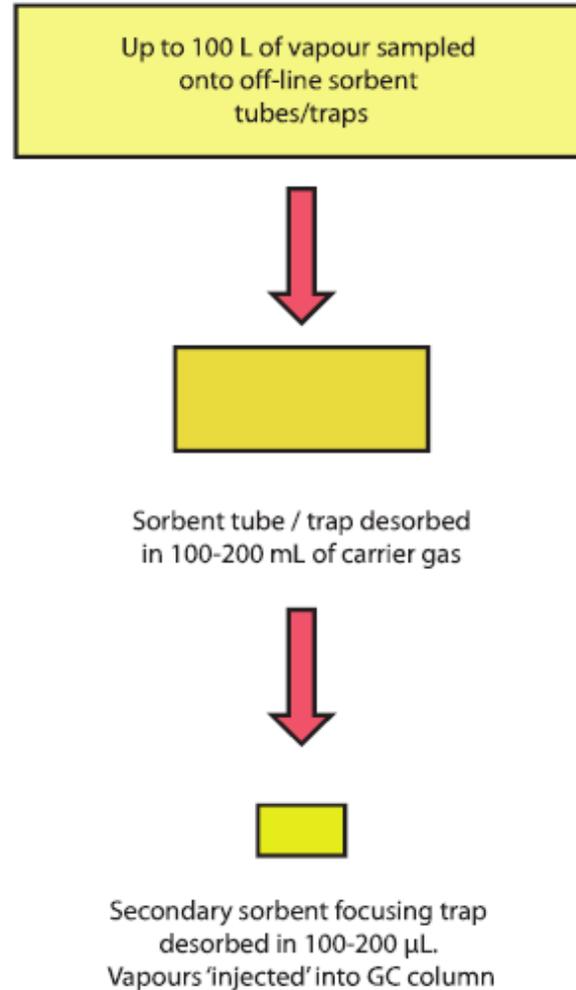
Excepto, **H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y SF<sub>6</sub>** que pueden analizarse por TD

# ¿Qué es la desorción térmica?-Introducción de muestra



# Sensibilidad

- Los VOC de 100 L de muestra pueden introducirse en la columna del GC en un pequeño volumen de 100  $\mu$ L de gas portador
- Se mejoran los niveles de detección hasta límites de ppb y ppt



# Agilent Technologies & Markes: Soluciones de Desorción Térmica (TD)



UNITY 2™



TD-100™



Air Server™3



CIA 8™



ULTRA 2™

## UNITY 2™

Una plataforma universal de desorción térmica de un tubo

- Permite todas las aplicaciones de TD en una sola plataforma (análisis de C2-C40 y compuestos reactivos).
- Actualizaciones sin restricciones (por ejemplo, 100 tubos de automatización, canisters, en línea).
- **SecureTD-Q™:** Re-colección cuantitativa de todo el flujo de split para repeticiones del análisis.
- Amplio intervalo de concentración (>ppt a %).
- Compatible con tubos etiquetados RFID (**tagged**) o tubos sin etiquetar.

## TD-100™

TD sistema automatizado para 100 tubos etiquetados con RFID o sin etiquetar

- Incorpora todas las ventajas del **UNITY 2** y un **muestreador automático** en la misma unidad
- Capacidad hasta **100 tubos absorbentes**
- Incluye la **re-colección** automática estándar
- Etiquetado RFID (**TubeTAG™**) lectura / escritura para el seguimiento de la historia del tubo
- Se integra completamente con el control neumático electrónico (**EPC**) para fijar los tiempos de retención

## Air Server™3

Monitorización online de 3 canales aire/gas

- Aplicaciones:
  - Precusores de Ozono
  - Olores en aire ambiente
  - Freones en emisiones industriales

## CIA 8™

Monitorización online de 8 canales aire/gas, canisters o bolsas

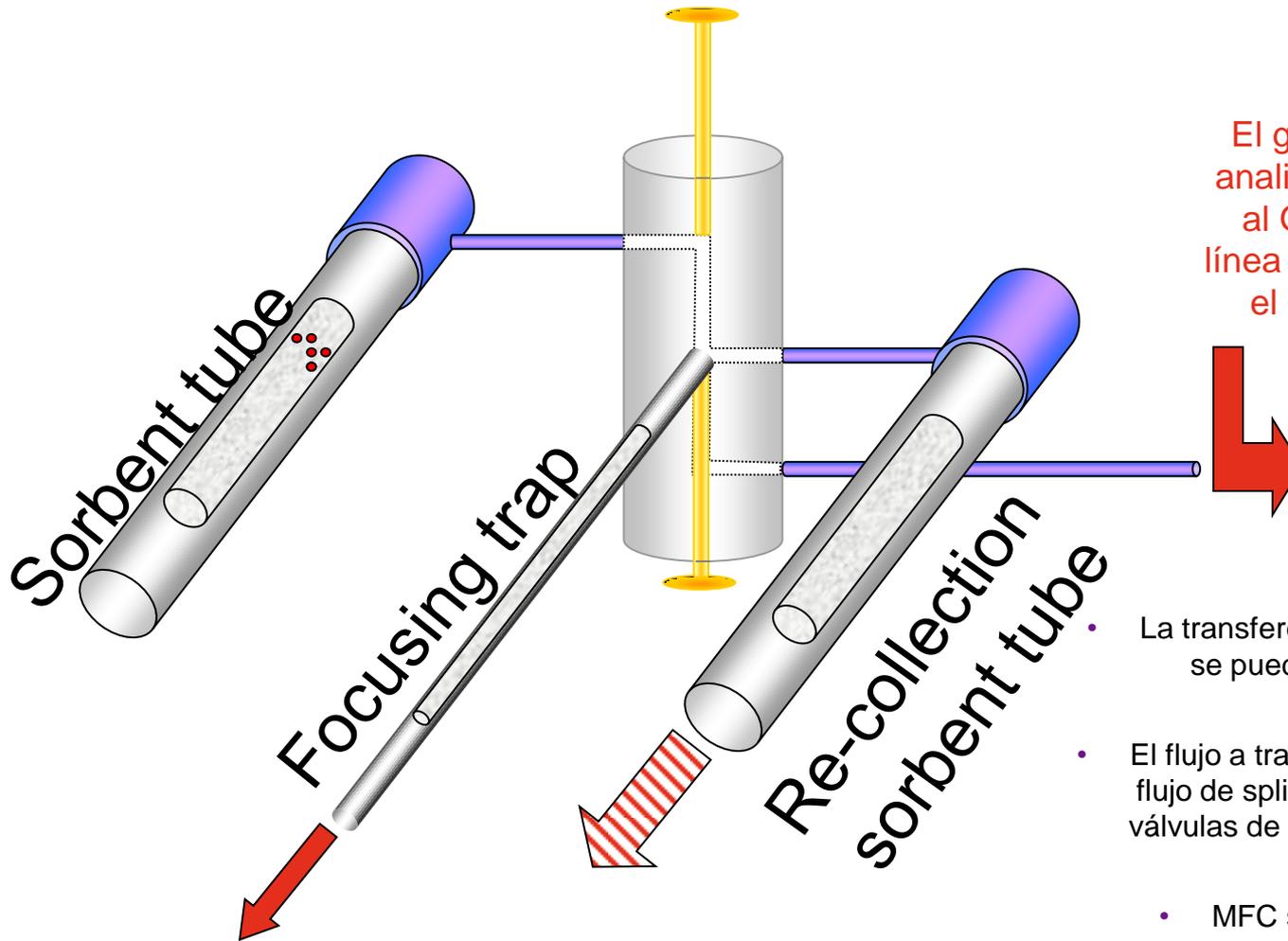
- Adición de Estandar Interno
- Complimiento de la Norma TO-15

## ULTRA 2™

- Añade un muestreador automático de 100 tubos a los sistemas UNITY 2, Air Server y CIA 8
- Esta combinación ofrece una versatilidad máxima



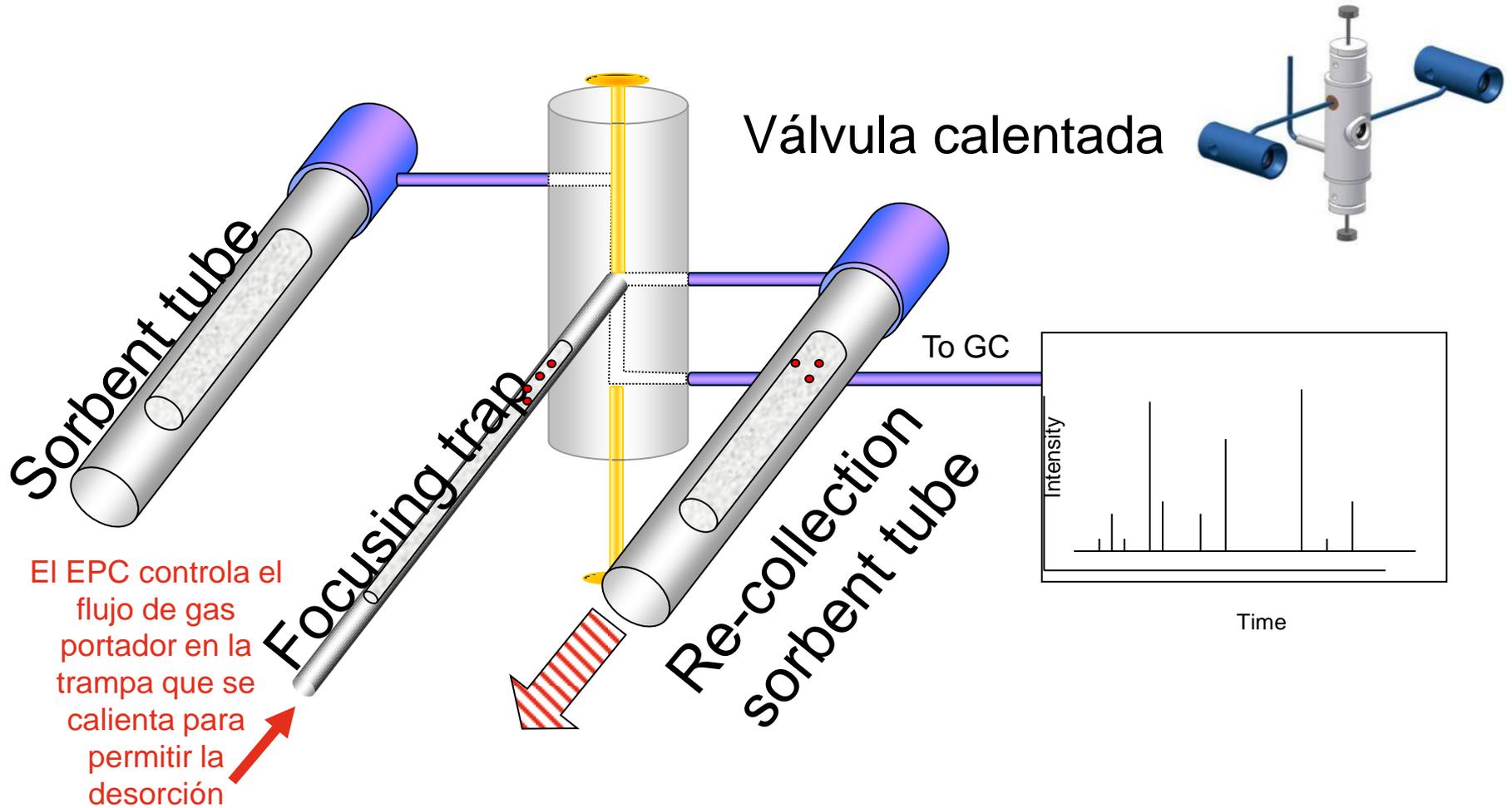
# Flujo de gas durante la desorción primaria



El gas portador conduce los analitos del tubo de absorción al GCMS a lo largo de una línea de derivación controlando el proceso mediante EPC

- La transferencia de los analitos a la trampa se puede realizar con o sin división, (split(Splitless))
- El flujo a través de la trampa de enfoque y el flujo de split opcionales son controlados por válvulas de aguja (UNITY 2/TD-100) o MFCs (nivel avanzado)
- MFC se puede añadir al sistema

# Flujo de gas durante la desorción secundaria



# Ventajas clave del sistema de desorción térmica con tecnología Markes

Todas las aplicaciones en una única plataforma – **C<sub>2</sub> hasta n-C<sub>40</sub> y compuestos reactivos.**

**Capacidad y versatilidad** –tubos y canisters/online

**Sin enfriamiento criogénico** – minimiza los costes de operación y mejora la fiabilidad

**SecureTD-Q** que permite repetir el análisis y su validación

**TubeTAG** para una mejor trazabilidad de las muestras

**EPC** y control electrónico de los flujos de *split/desorción*



# Aplicaciones medioambientales del 5975T

## Aire

➤ **On-line** VOCs (EPA TO15)

➤ **Análisis** Off-line de tóxicos (EPA TO17)

## Agua

☐ VOCs en agua (EPA 524/8260)

☐ Pesticidas **en agua** (EPA525/8270)

☐ Nitrobenzeno **en agua** (EPA 625)

## Suelos

❖ PAH en suelos

❖ Aromáticos **en suelos**



# ➤ Monitorización *on-line* de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)



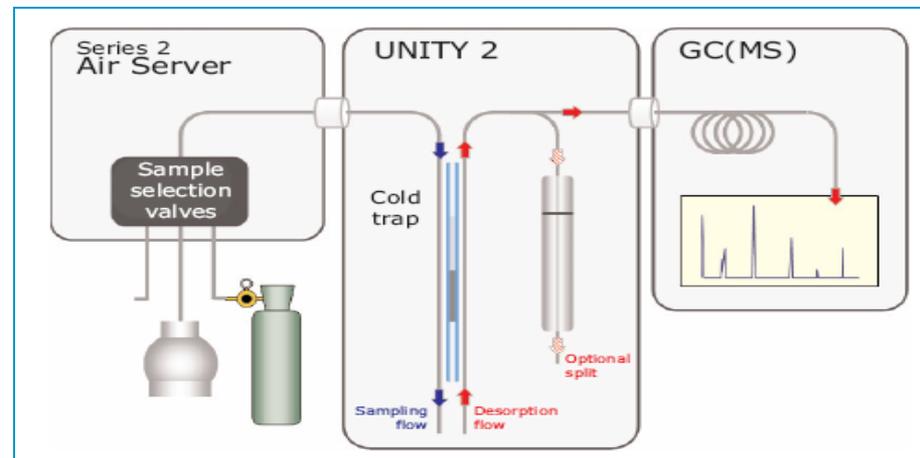
➤ Lista extendida de compuestos (más de 60 VOCs)

➤ Muestreo *on-line*

➤ Ciclos de análisis cortos (~20min) que permite secuencias de análisis continuadas

➤ Bajos límites de detección (pptv~ppbv)

➤ Cumple criterios EPA TO14, TO15, TO17

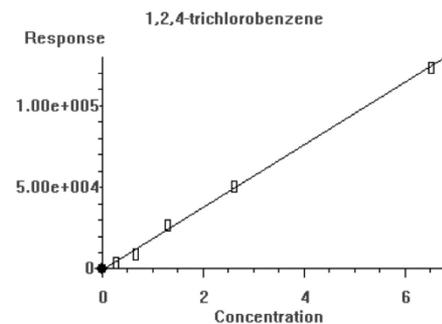
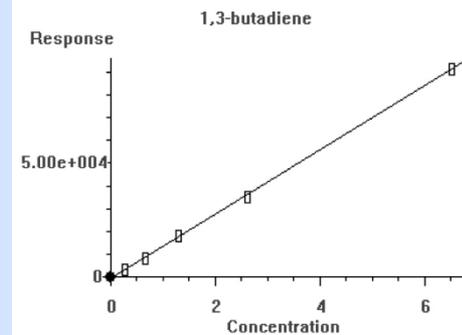
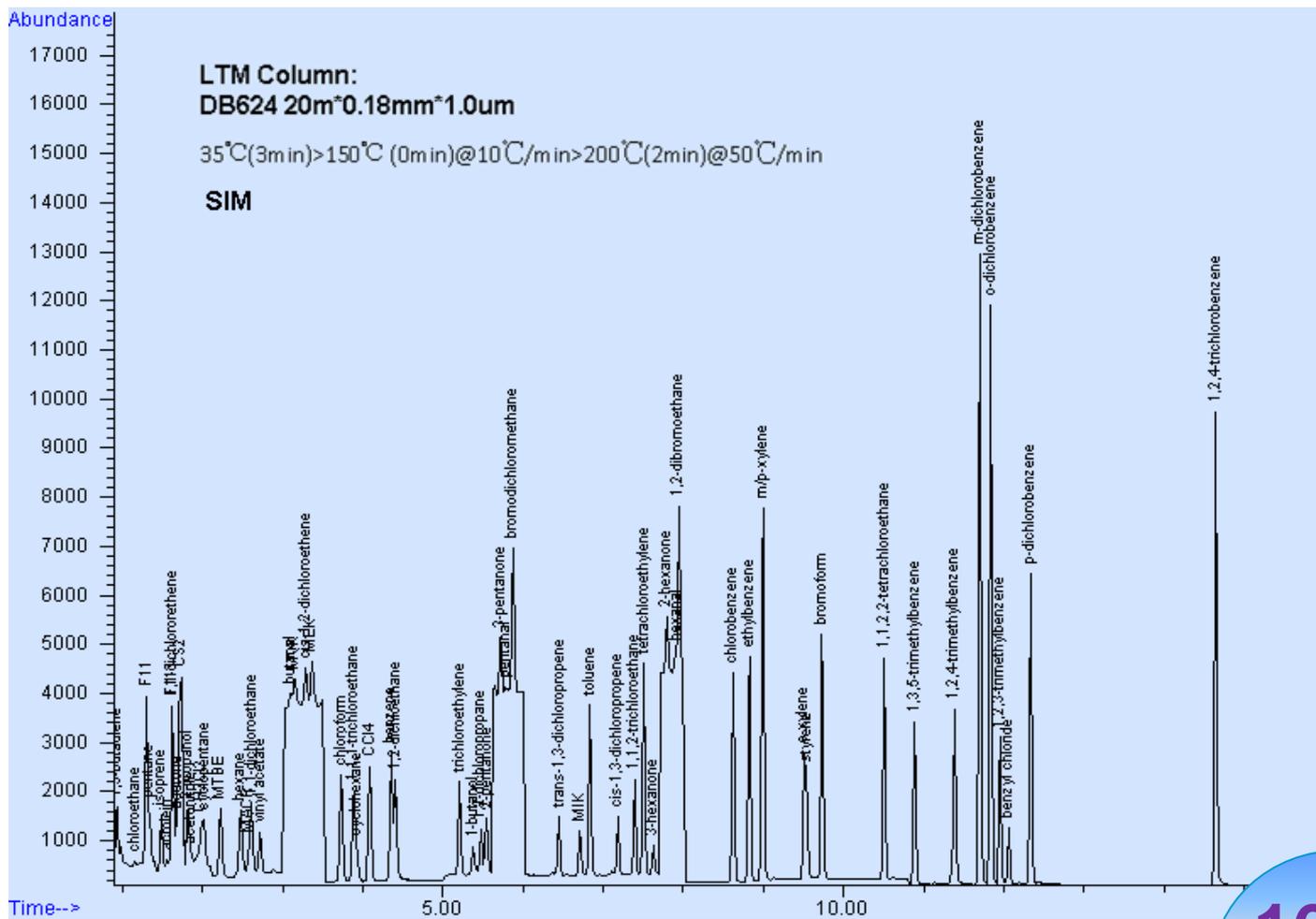


Contaminación urbana

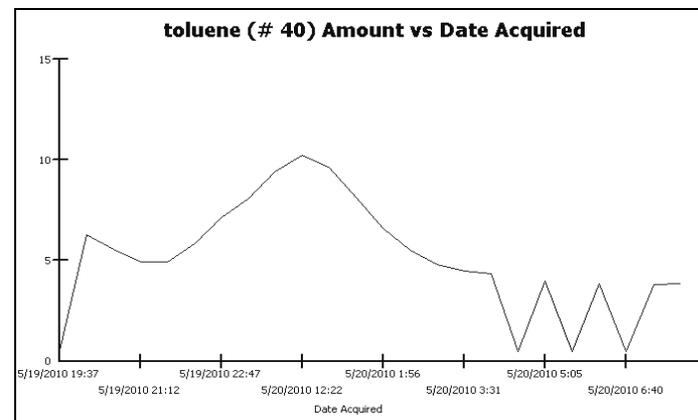
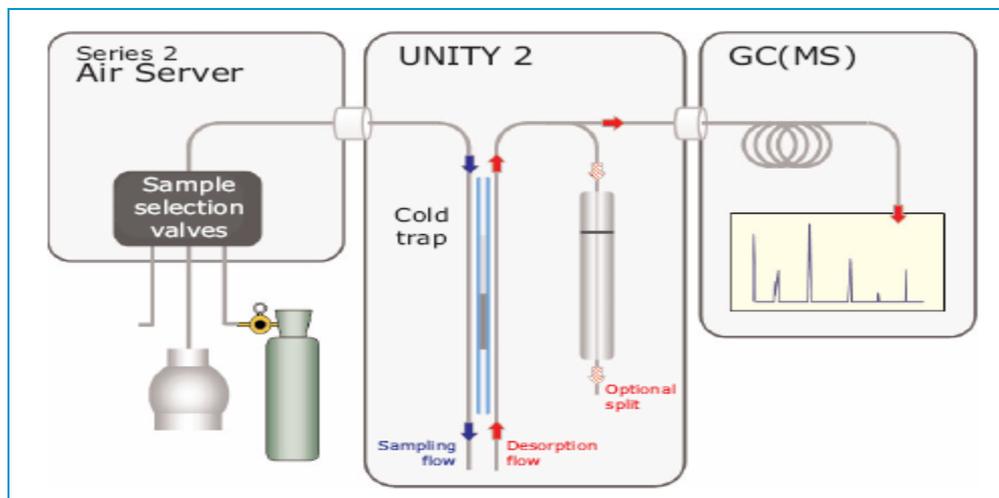


Contaminación industrial

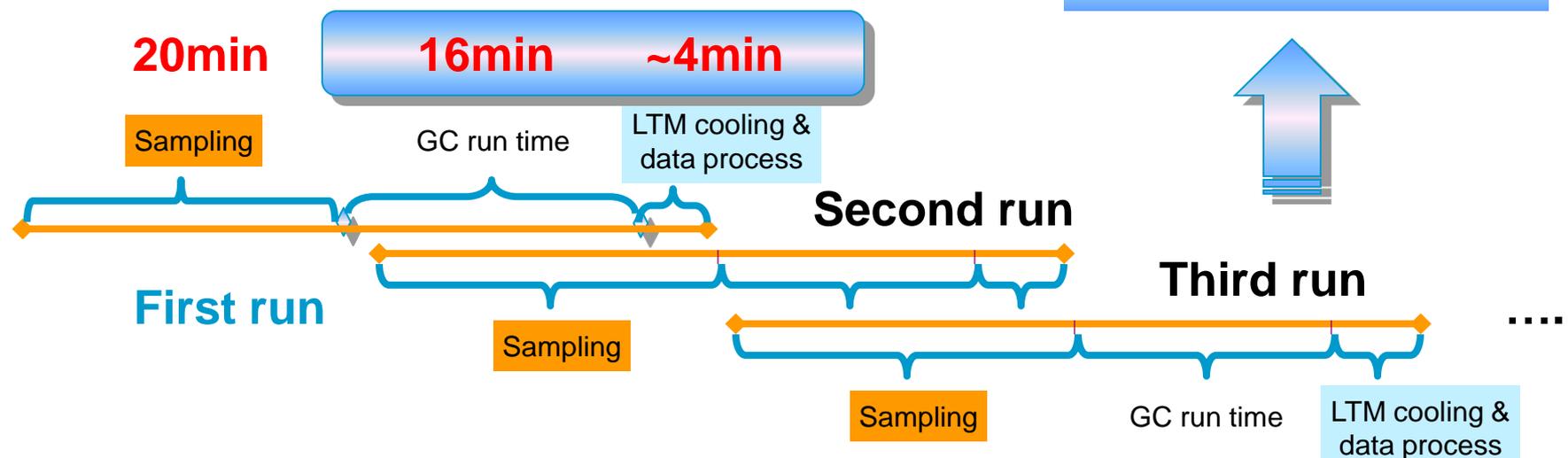
# LTM, separación rápida de hasta 60 VOCs



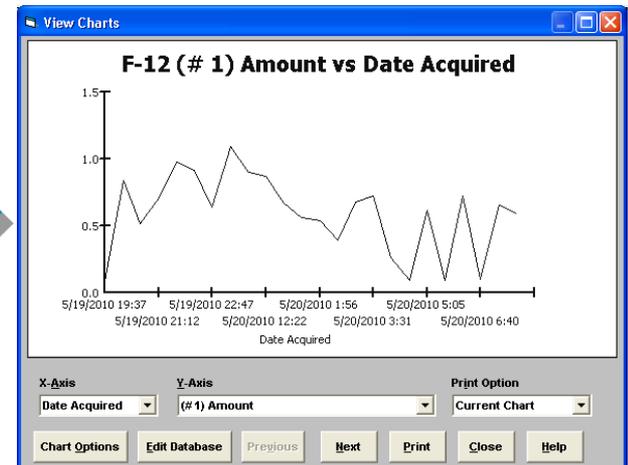
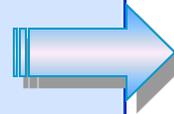
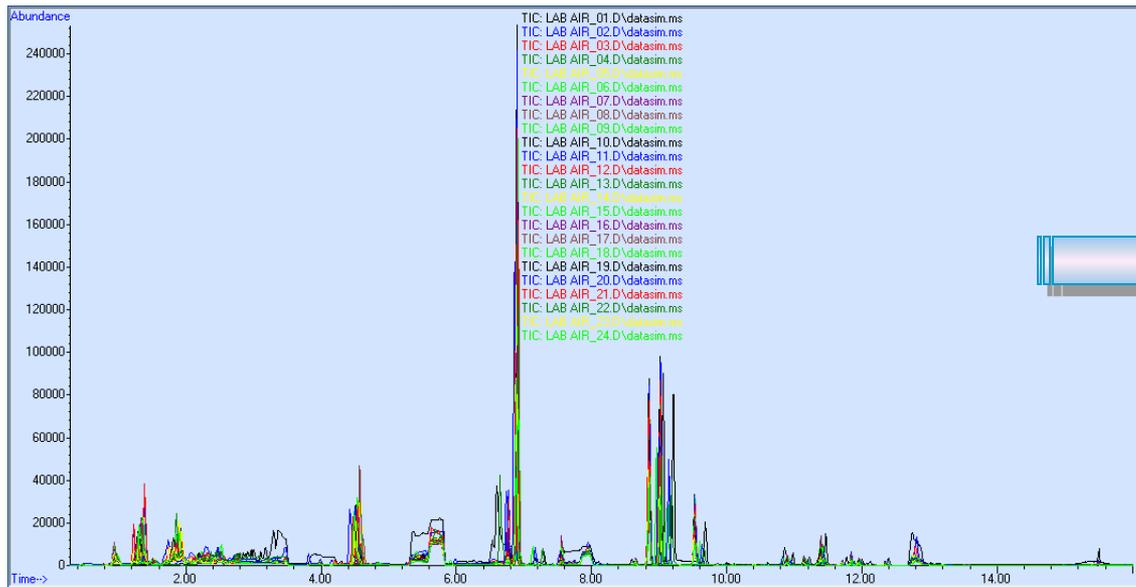
# Ciclos de análisis cortos



## Sequence Report



# Análisis continuado on-line de aire de laboratorio durante 12 horas



**Trend Analysis Report**

# ➤ Análisis *off-line* compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

- Aplicable para muestreo de aire ambiental
- Toma de muestra simple en tubos mediante una bomba sencilla
- Preparación económica de patrones
- Separación rápida en columnas LTM
  - Alta sensibilidad
- Cumple norma EPA TO17



5975T with CDS 9350 TD with anti-vibration design for transportable



Recolección simple de muestra

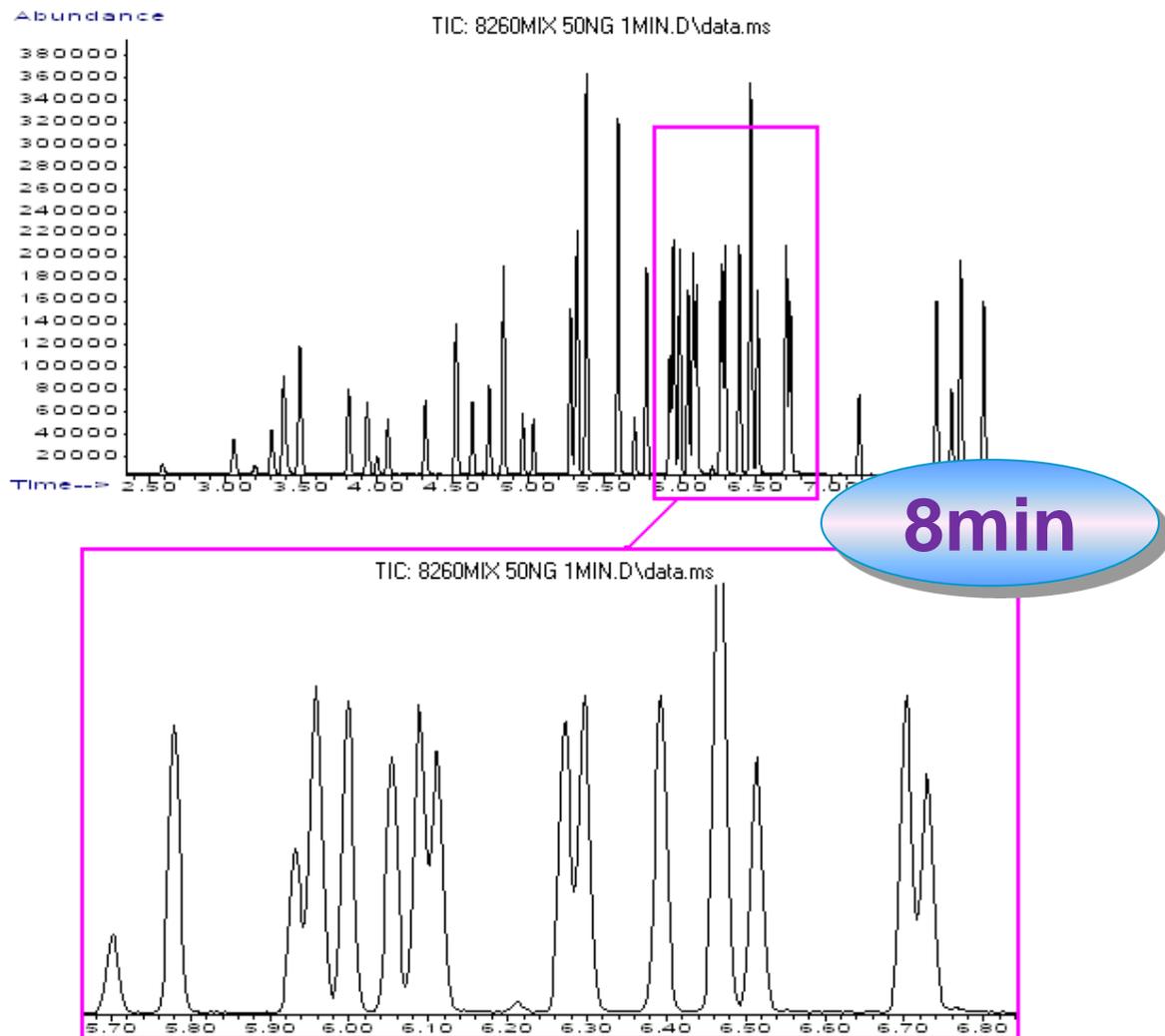
# Separación rápida—8260 std. mix

## TD Conditions

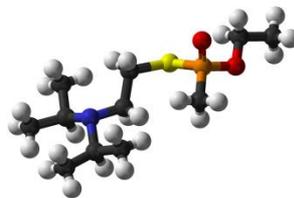
Tube desorb time: 30min  
Desorb flow: 50ml/min  
Primary split flow: off  
Injection split flow: 30ml/min  
Tube: Air Toxic (250°C)  
Cold trap: Air Toxic  
(-10 °C -280°C)

## 5975T Conditions

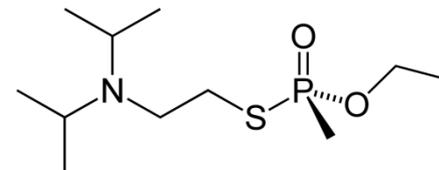
LTM column:  
DB-624 20m×0.18×1.0µm  
LTM program:  
50°C(1min)>120°C(0min)@20°C  
/min>150°C(0min)@50°C/min>2  
20°C(1.4min)@20°C/min  
Column flow: 0.8ml/min



# Agilent TD tecnología compatible con el análisis de VX



= VX =



Datos de área para  
10 ng VX

24356

26685

25750

22905

25527

23662

24007

25723

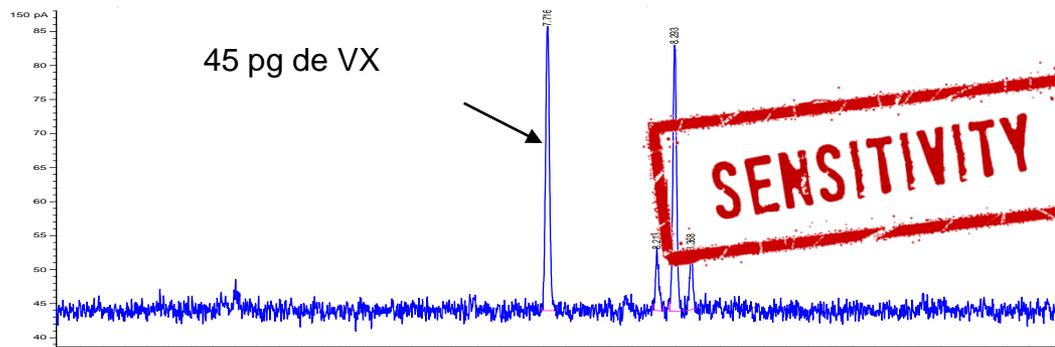
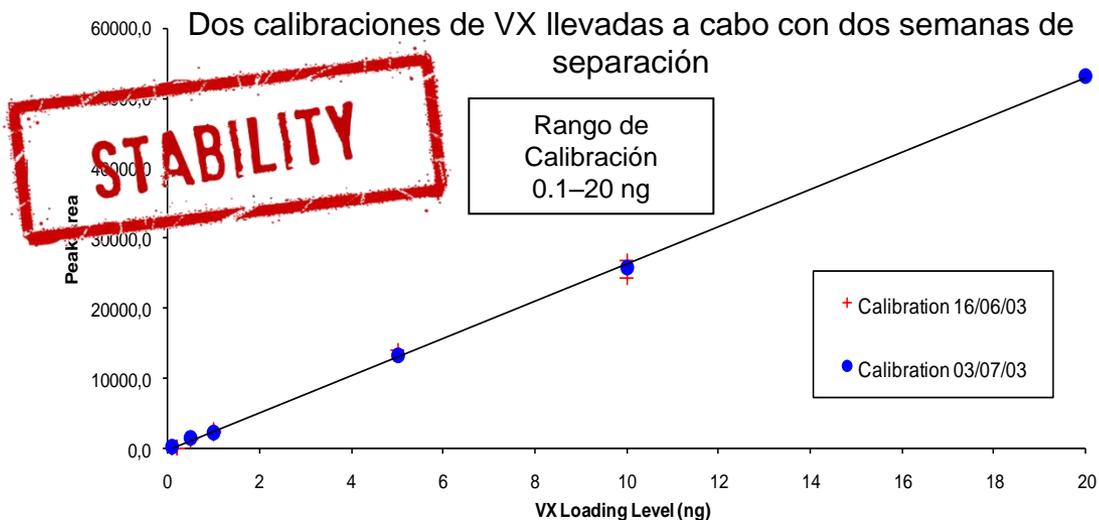
25163

24785

25139

Media = 24942

RSD % = 4.2



# 5975T: Un sistema GC/MS de uso dual:

## *Transportabilidad, Velocidad y Alto Rendimiento!*

### *Transportabilidad*

- Sistema integrado GC-MS **VERDE** para un laboratorio móvil  
*Consumo ↓46% Tamaño ↓38% Peso ↓35%*
- Diseño antivibración que permite su transporte

### *Velocidad*

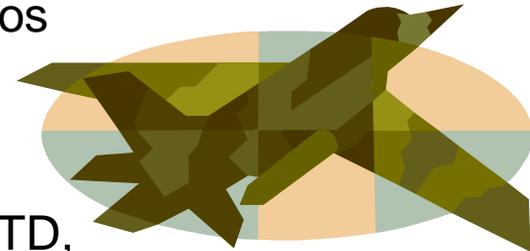
Módulos de columna LTM para separaciones más rápidas  
Uso de DRS y RTL para screening más rápidos y precisos

### *Alto Rendimiento*

Rendimiento de un 5975C GC-MSD

- Soporte de diversos tipos de muestreadores (ALS, SPME, TD, HS, P&T)

**Más valor y mejor retorno de la inversión** con su capacidad de uso dual: **Out of Lab & In the Lab**



**¡GRACIAS!**

