



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

CO₂, CH₄ y N₂O 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 CH₄, CO₂ y N₂O 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***

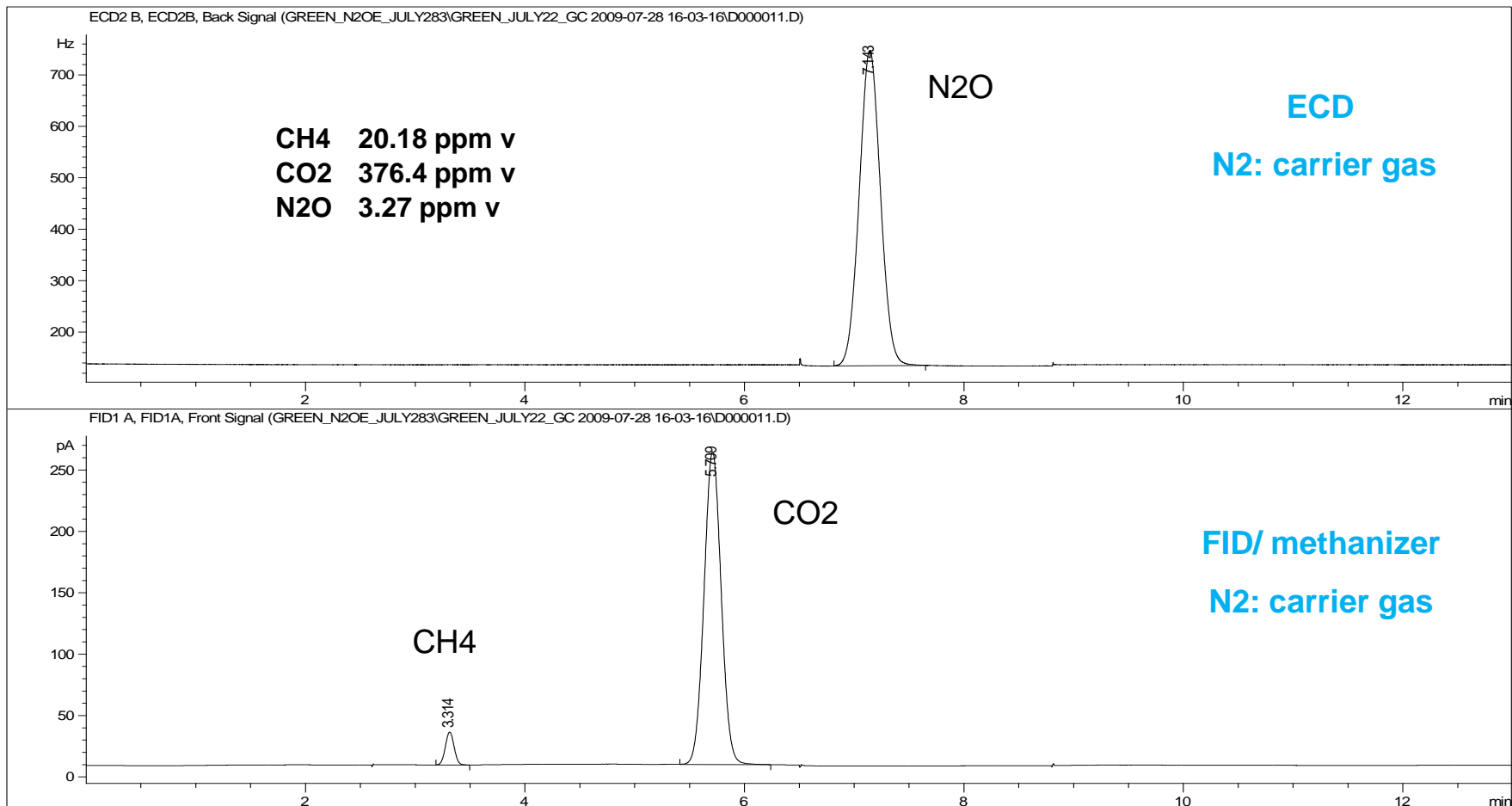
Condiciones Típicas de GC

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 N₂ 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)

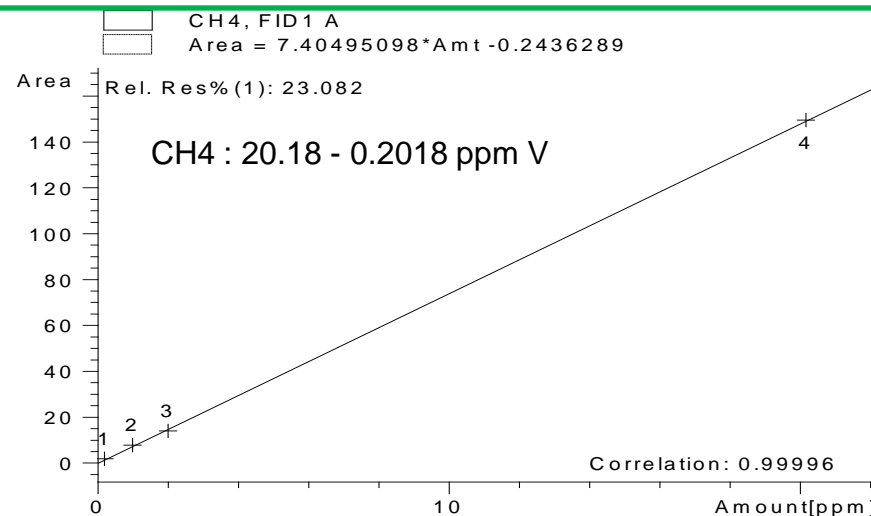
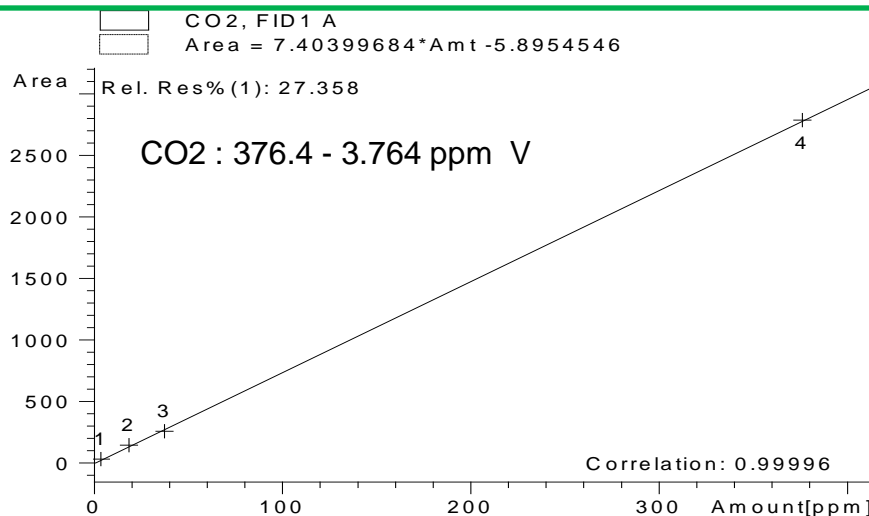
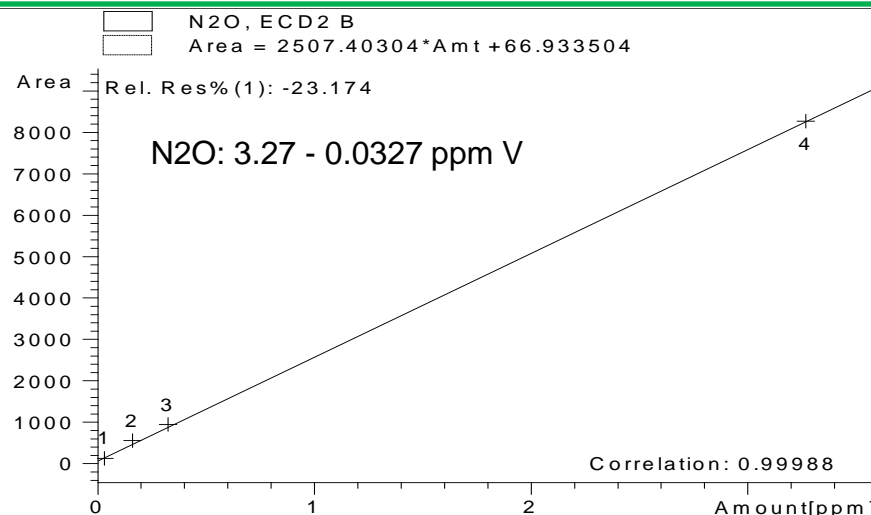
Calibración multinivel usando un sistema dinámico de mezcla

Standards sample information

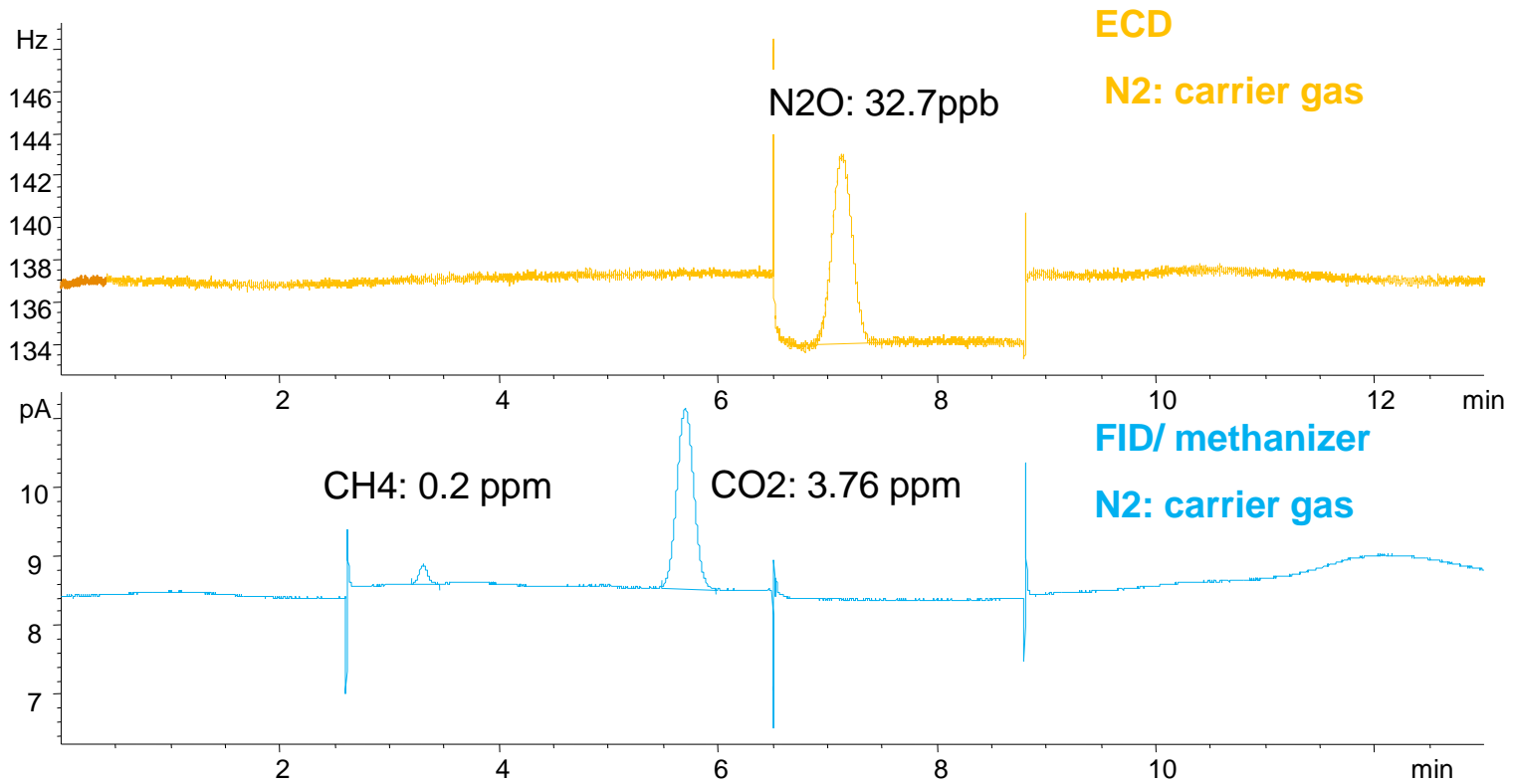
Greenhouse gases standards are diluted for multi-level calibration by dynamic blending

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



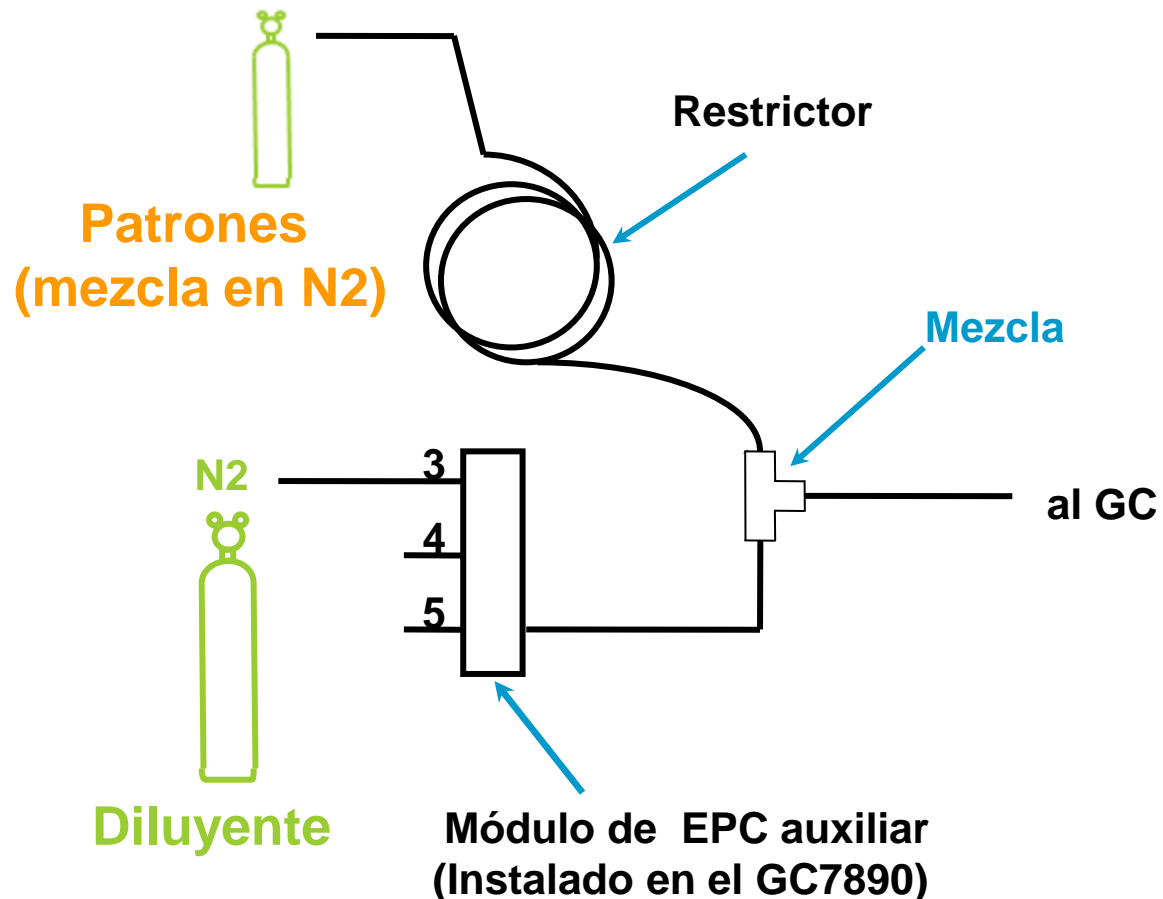
Cromatograma para patrones de CH₄, CO₂ y N₂O con dilución 1:100



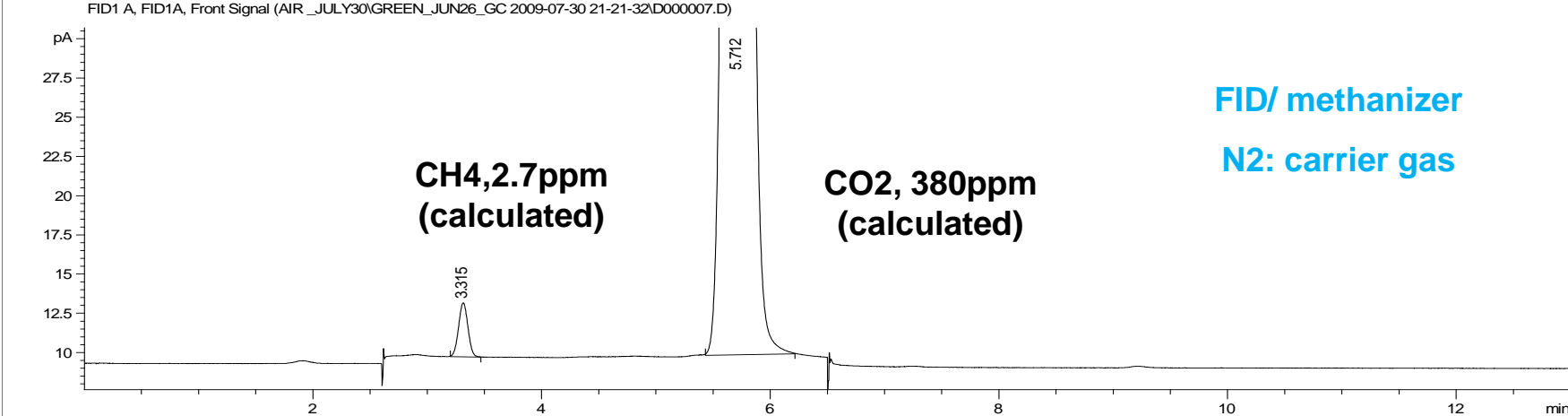
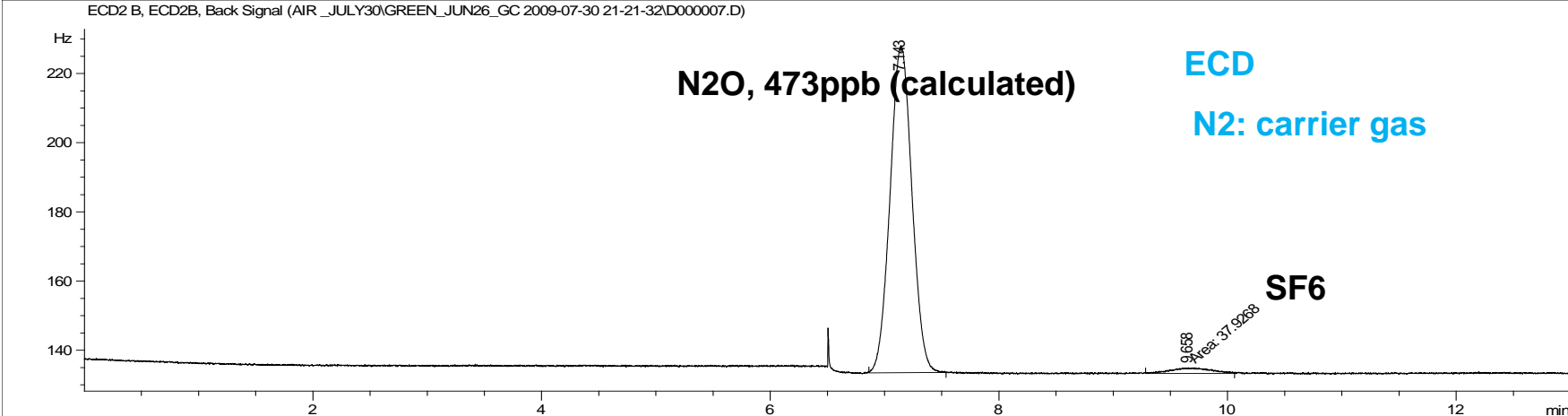
... Excelente Sensibilidad

Sistema dinámico de mezcla

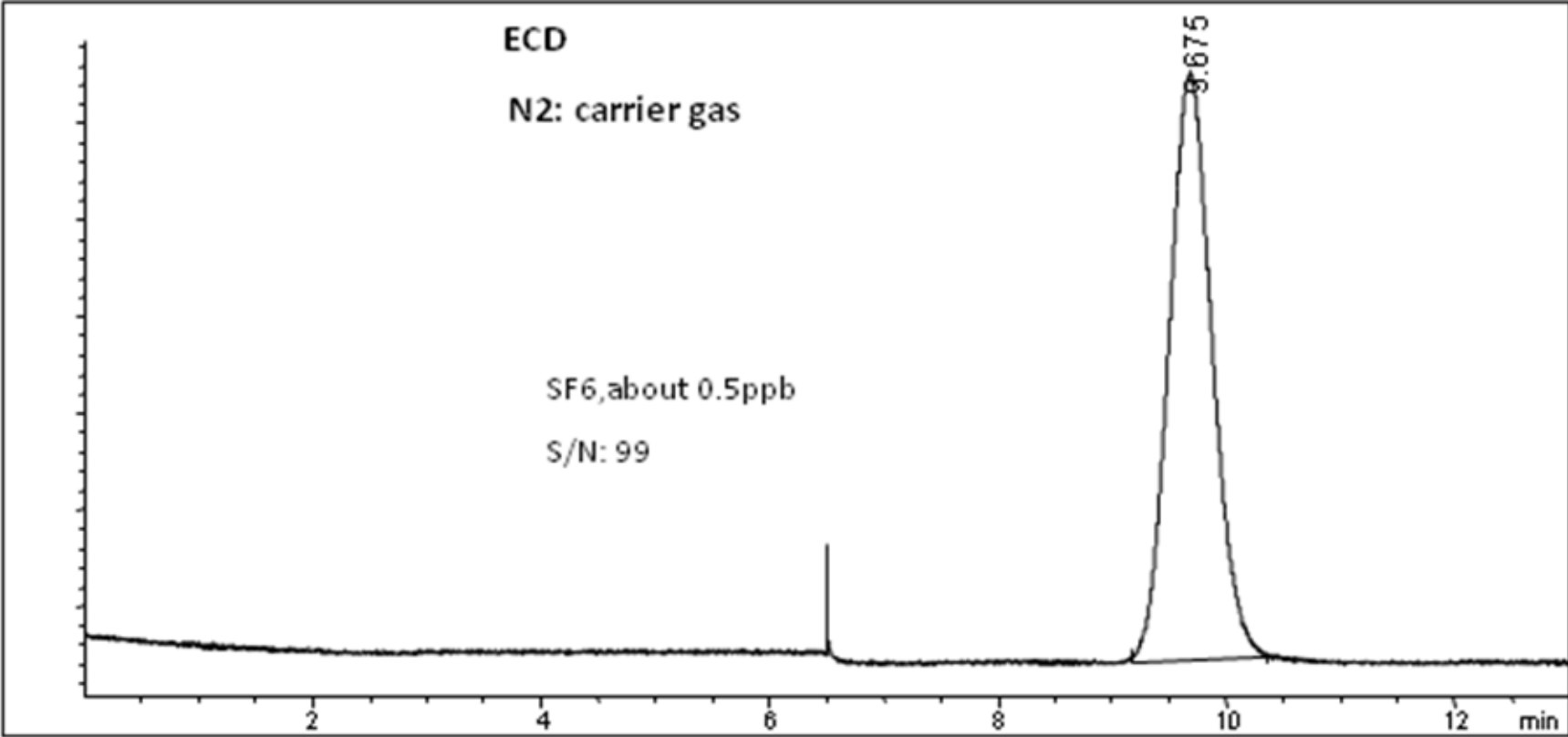
Preparación automática de patrones utilizando el control electrónico de neumática del GC7890



Cromatograma de Muestra Real (Aire de Laboratorio)



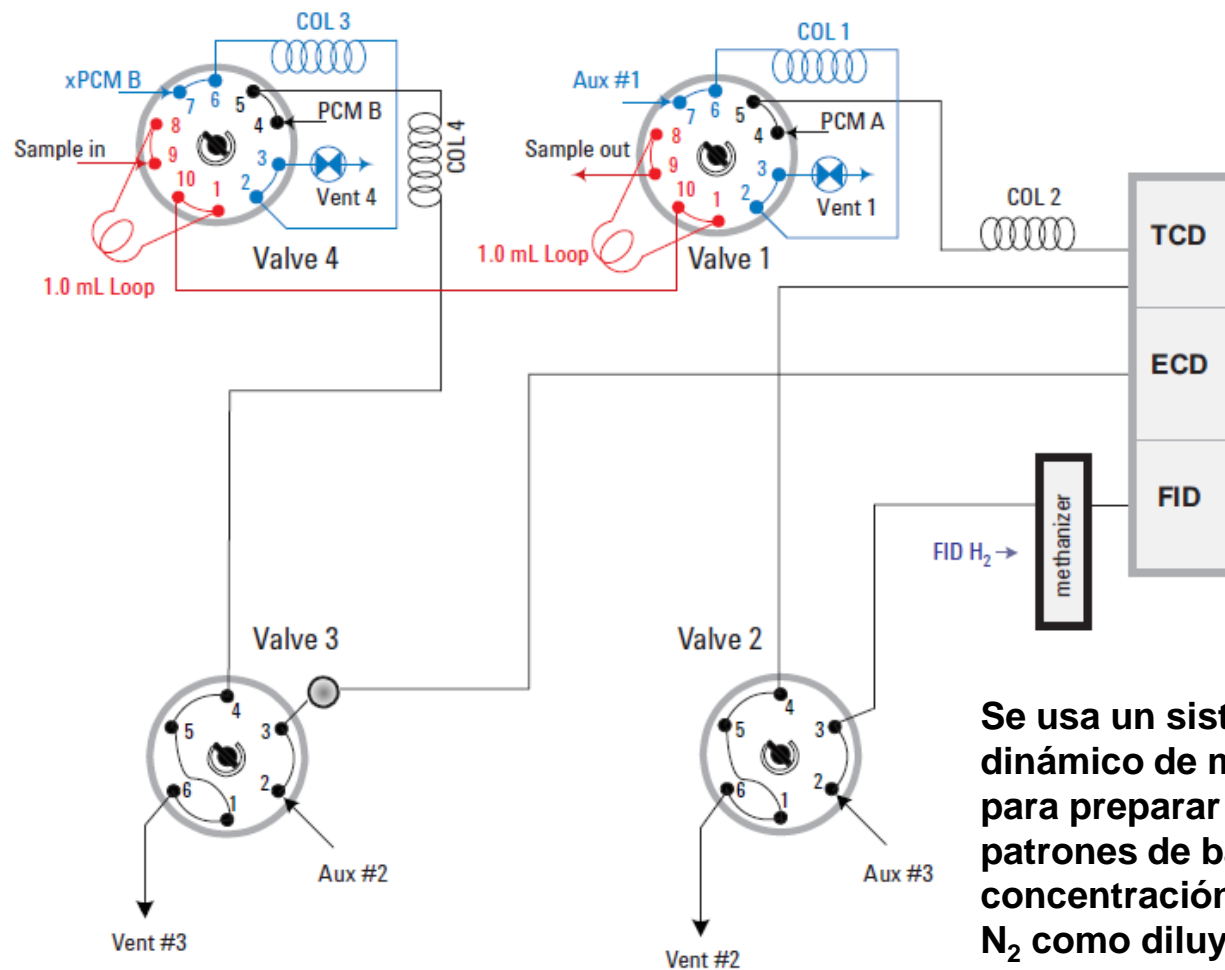
Cromatograma de un patrón de SF₆ (0.5 ppb aprox.)



Analizador SP1-7890-0467

Canales independientes para el N₂O y CO₂/CH₄

CO₂ puede analizarse a niveles más amplios de concentración

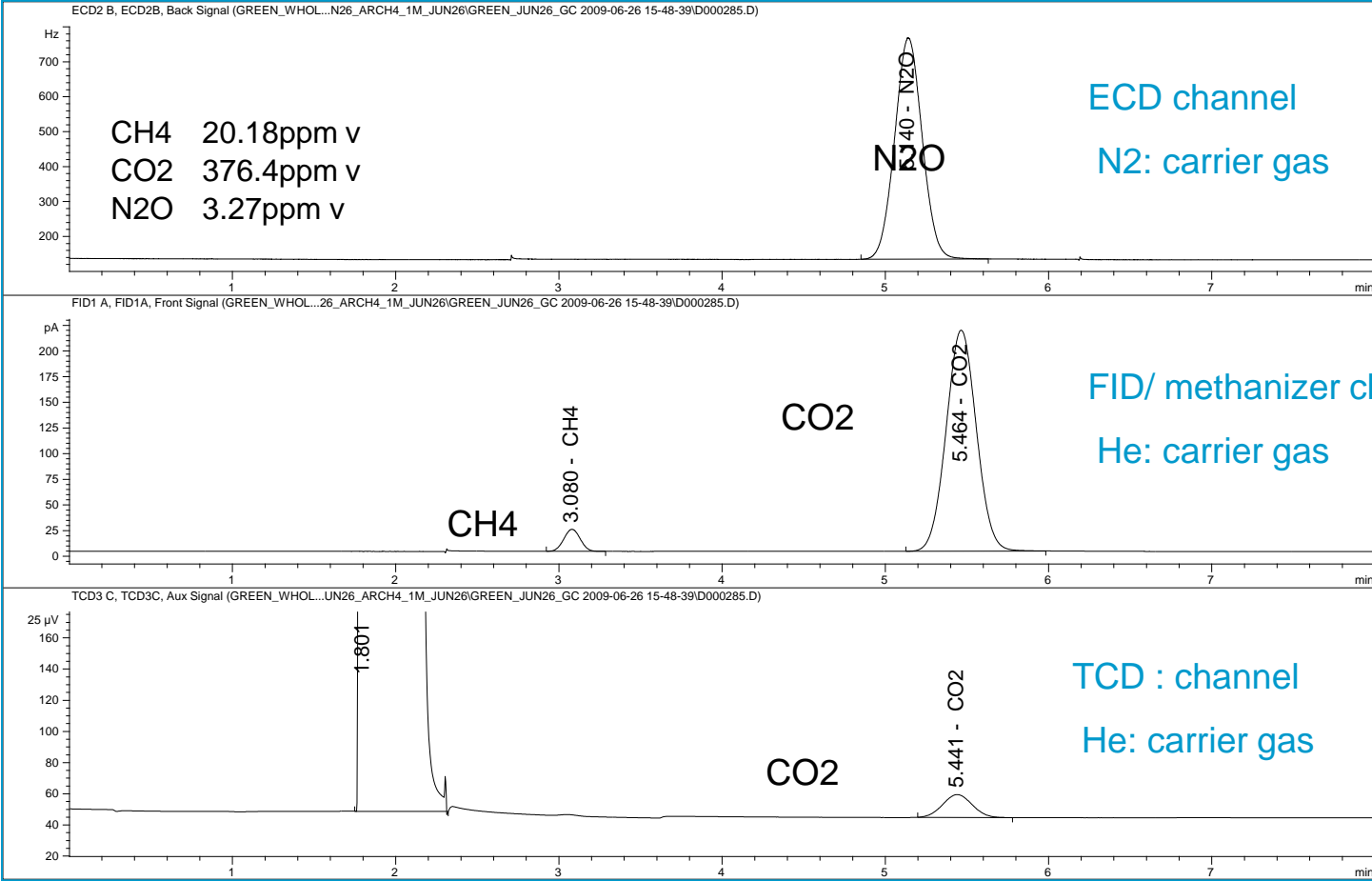


Se usa un sistema dinámico de mezcla para preparar los patrones de baja concentración usando N₂ como diluyente

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

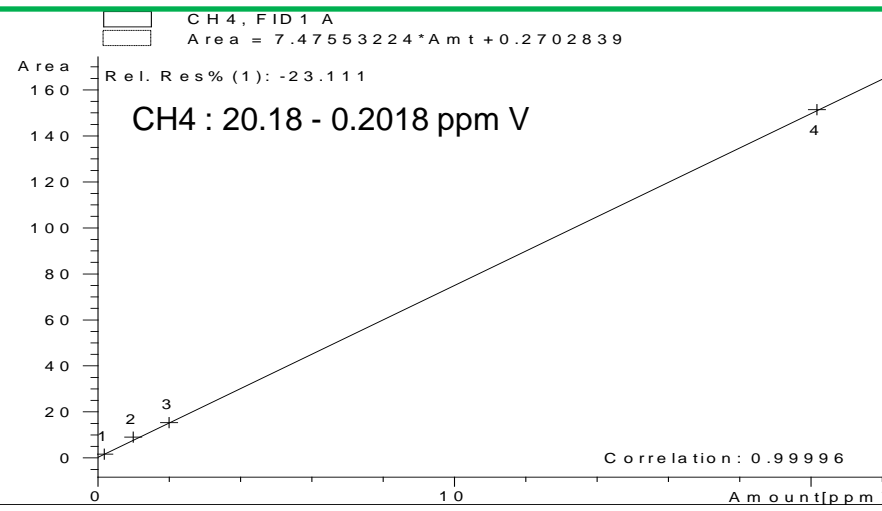
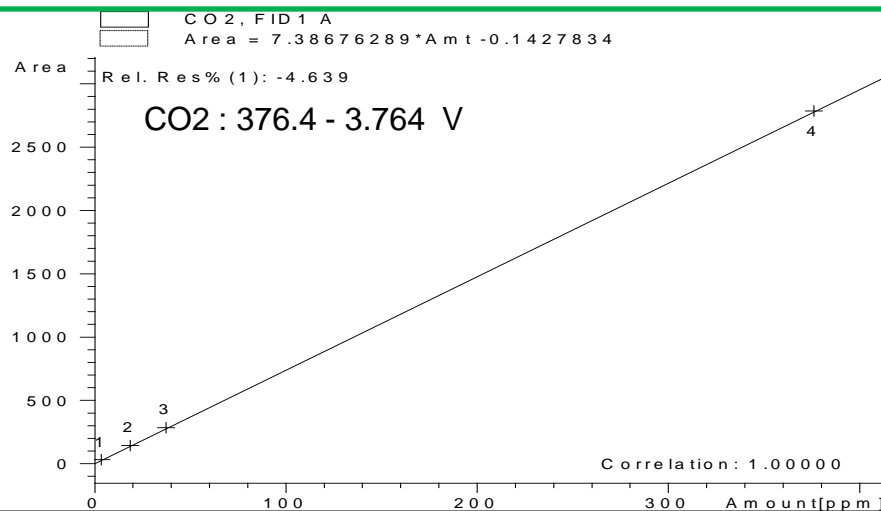
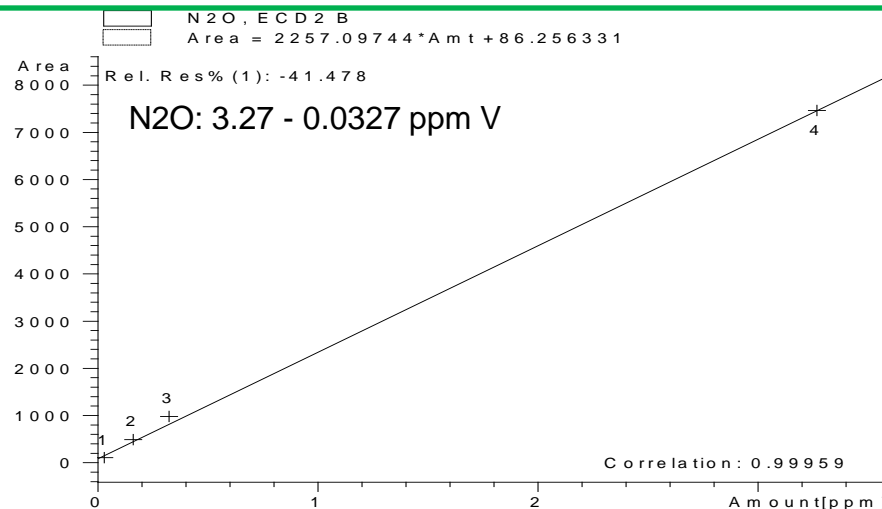
Calibración Multinivel usando un sistema dinámico de mezcla

Standards sample information

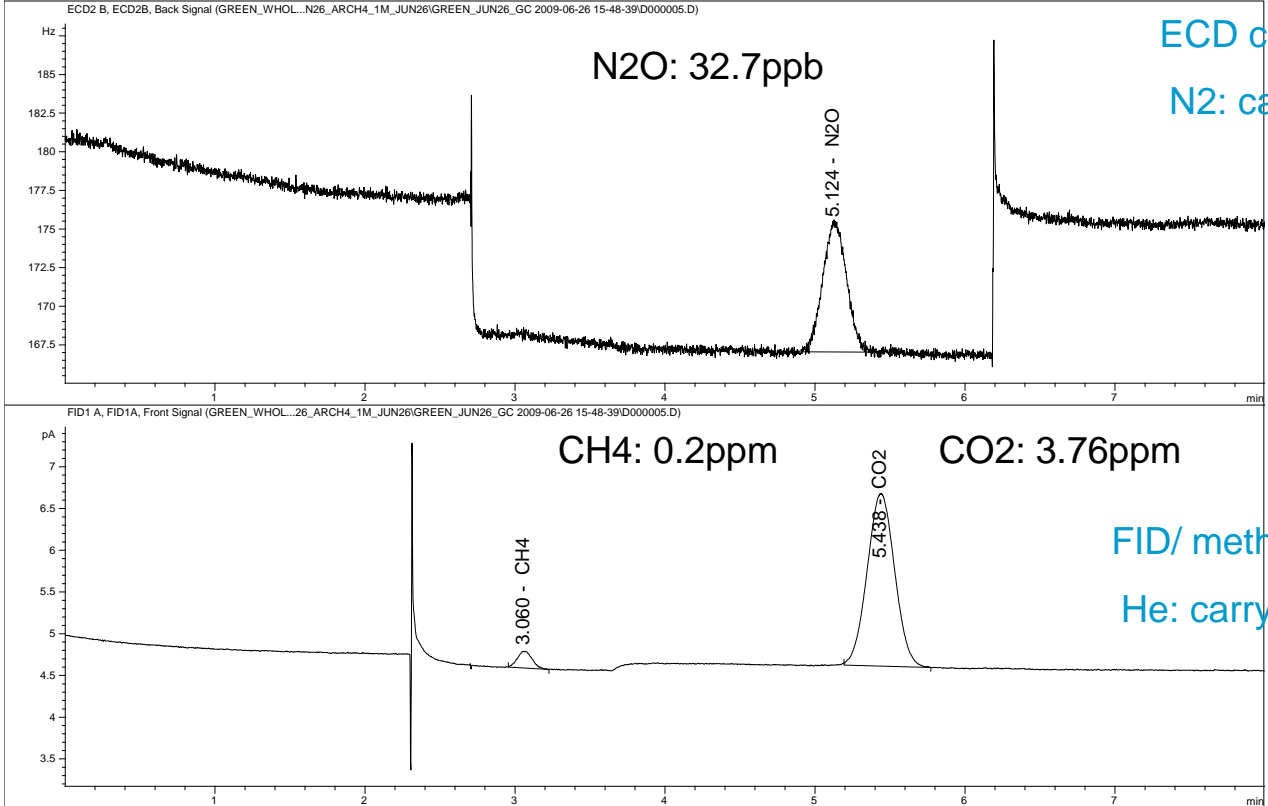
Greenhouse gases standards are diluted for multi-level calibration by dynamic blending

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 N₂O, CO₂ y CH₄ con dilución 1:100

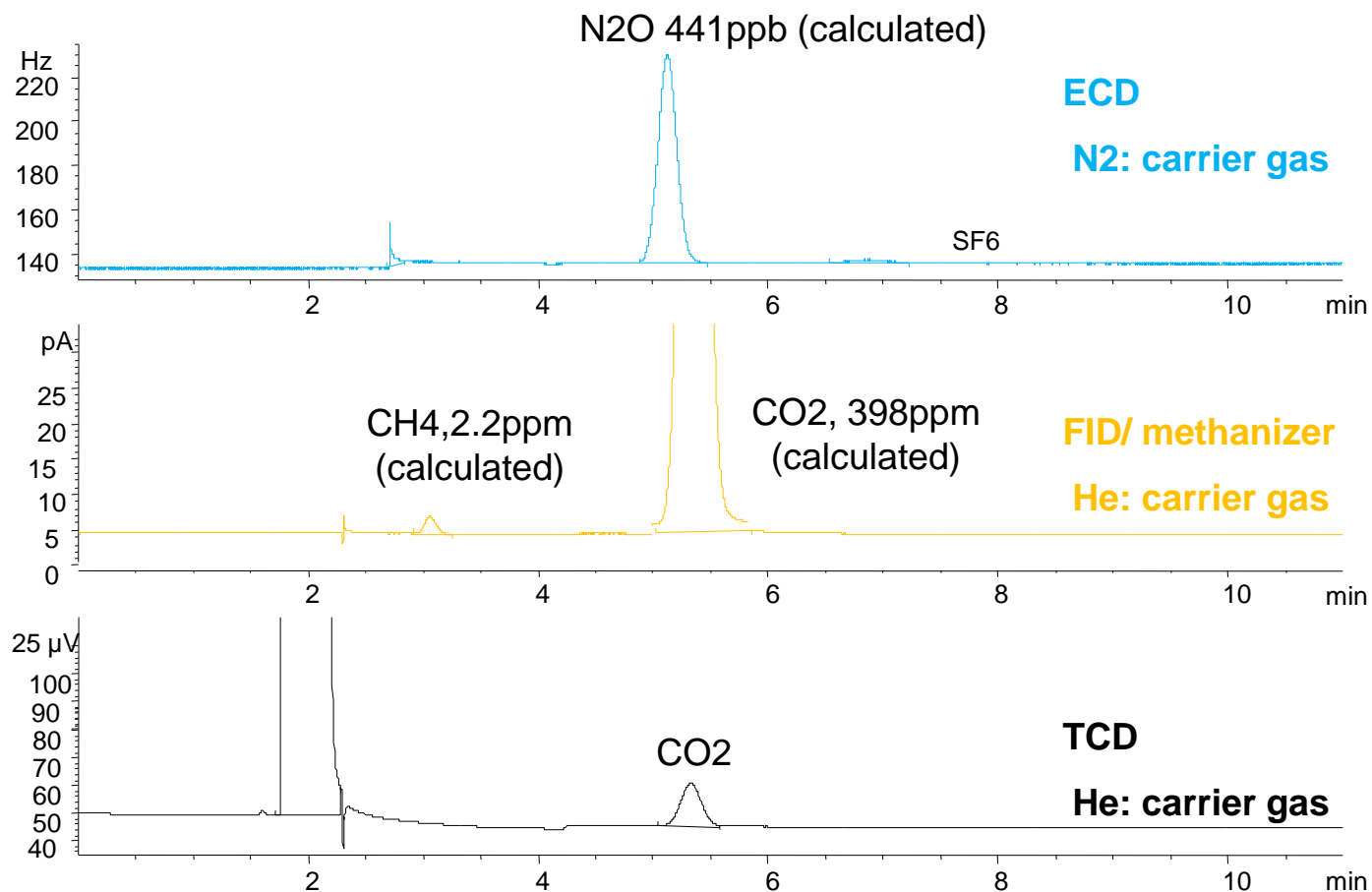


ECD channel
N₂: carry gas

FID/ methanizer channel
He: carry gas

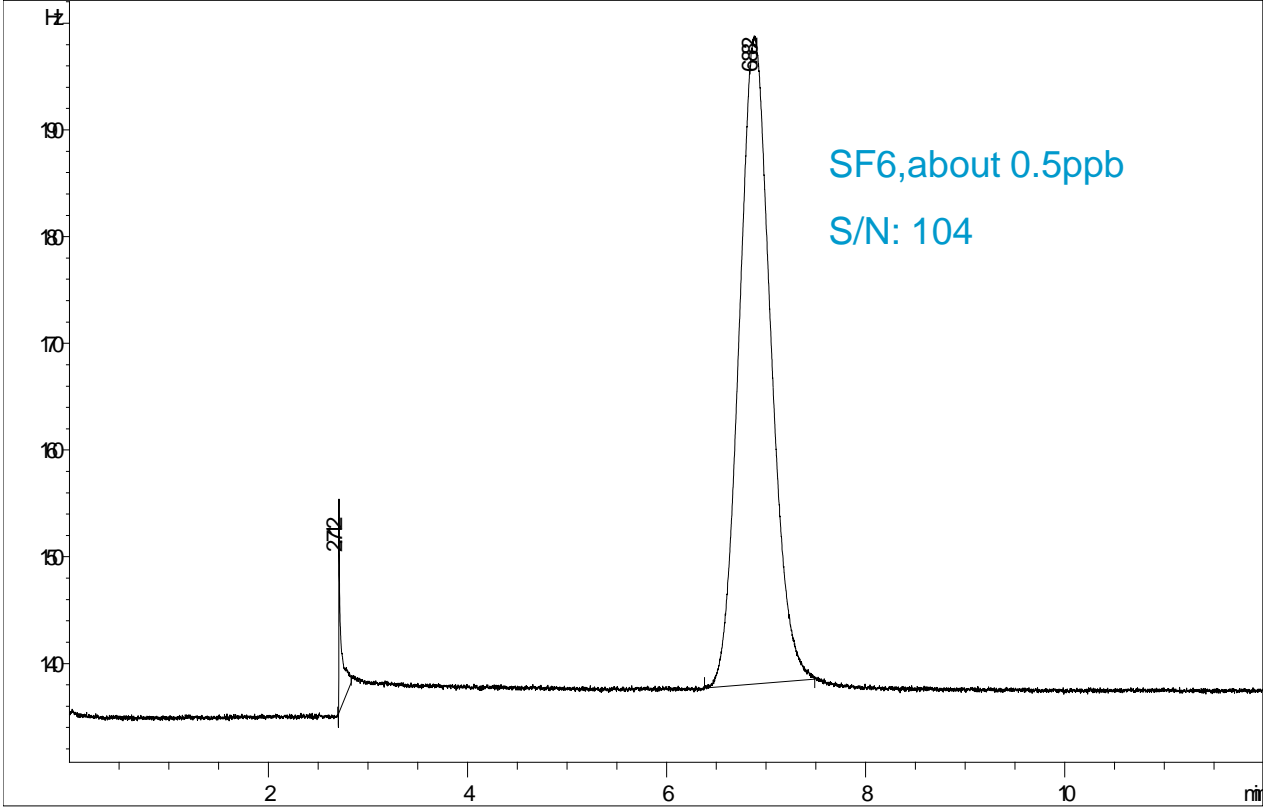
... Excelente Sensibilidad

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 **N2O** 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, **SF6**.

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 CO₂.
- ✓ Los resultados obtenidos con ambos analizadores son los mismos para la detección de gases de efecto invernadero (N₂O, CH₄, CO₂ y SF₆).

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

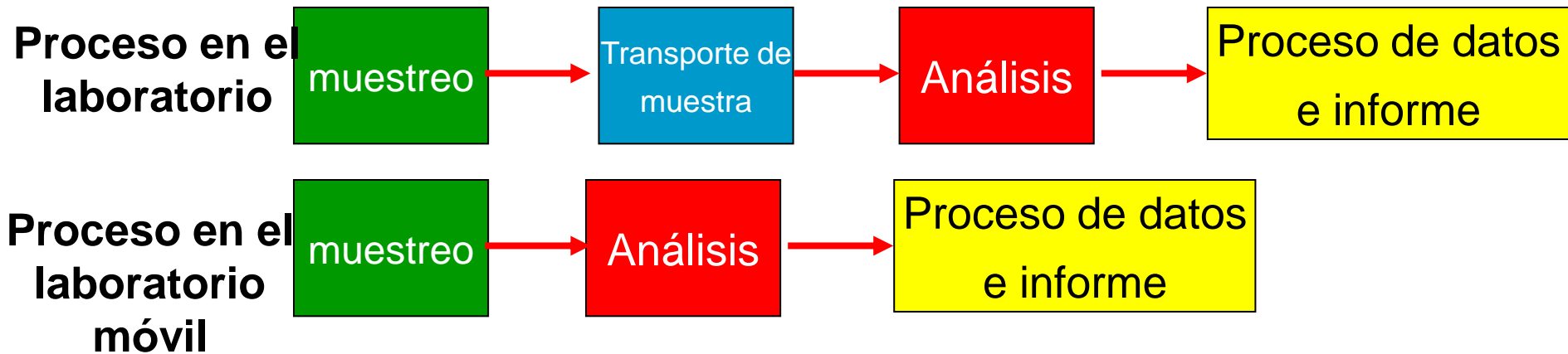
Tecnologías de preparación de muestra

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?



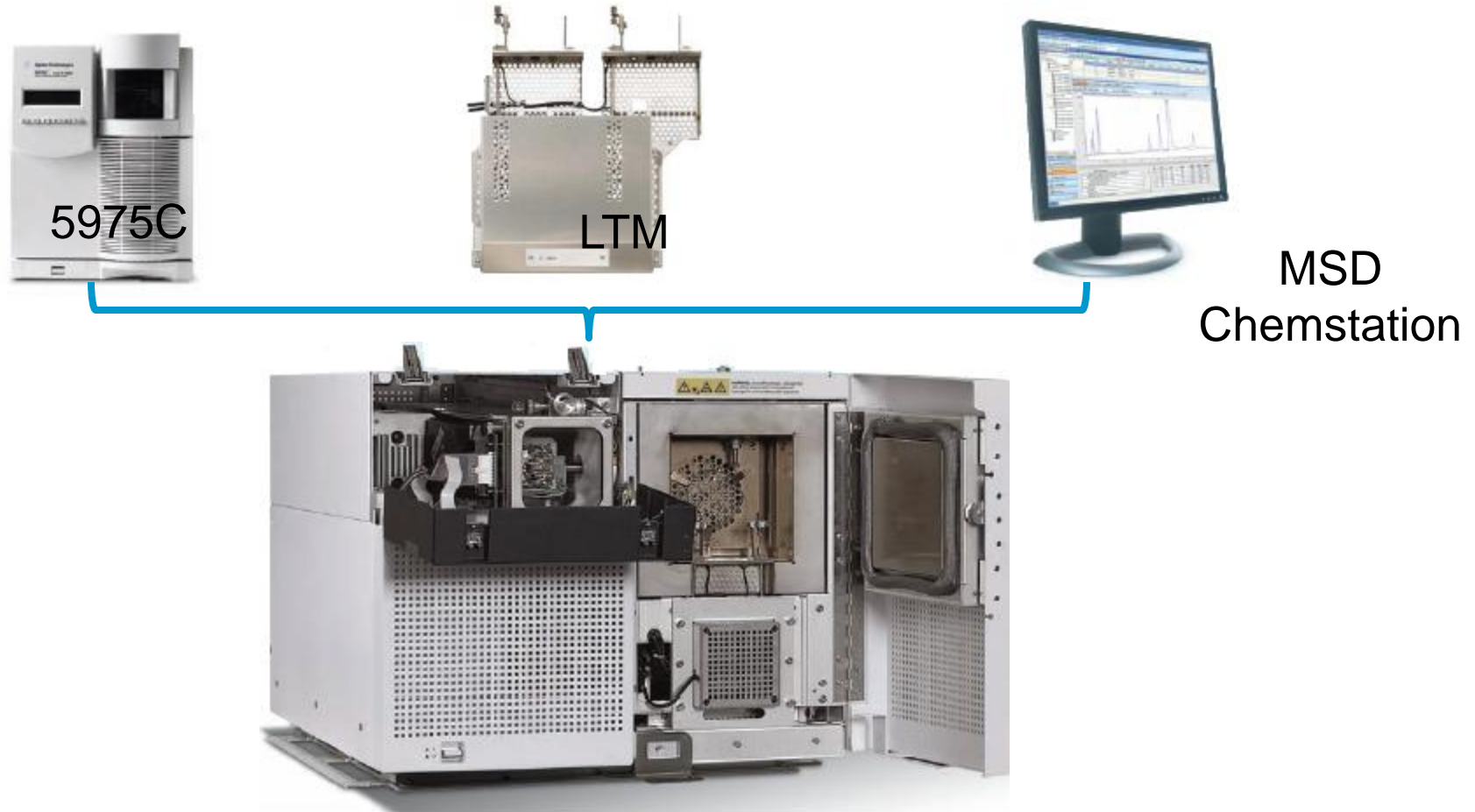
- **Laboratorio móvil para “Resultados inmediatos”.**
 - Permite ahorro desde N horas a N días comparado con un análisis en el laboratorio y ayuda a tomar decisiones in situ.
- **No hay tiempos de espera. Mejor exactitud sin degradación de la muestra.**

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 H₂ como gas portador (permite usar generadores)

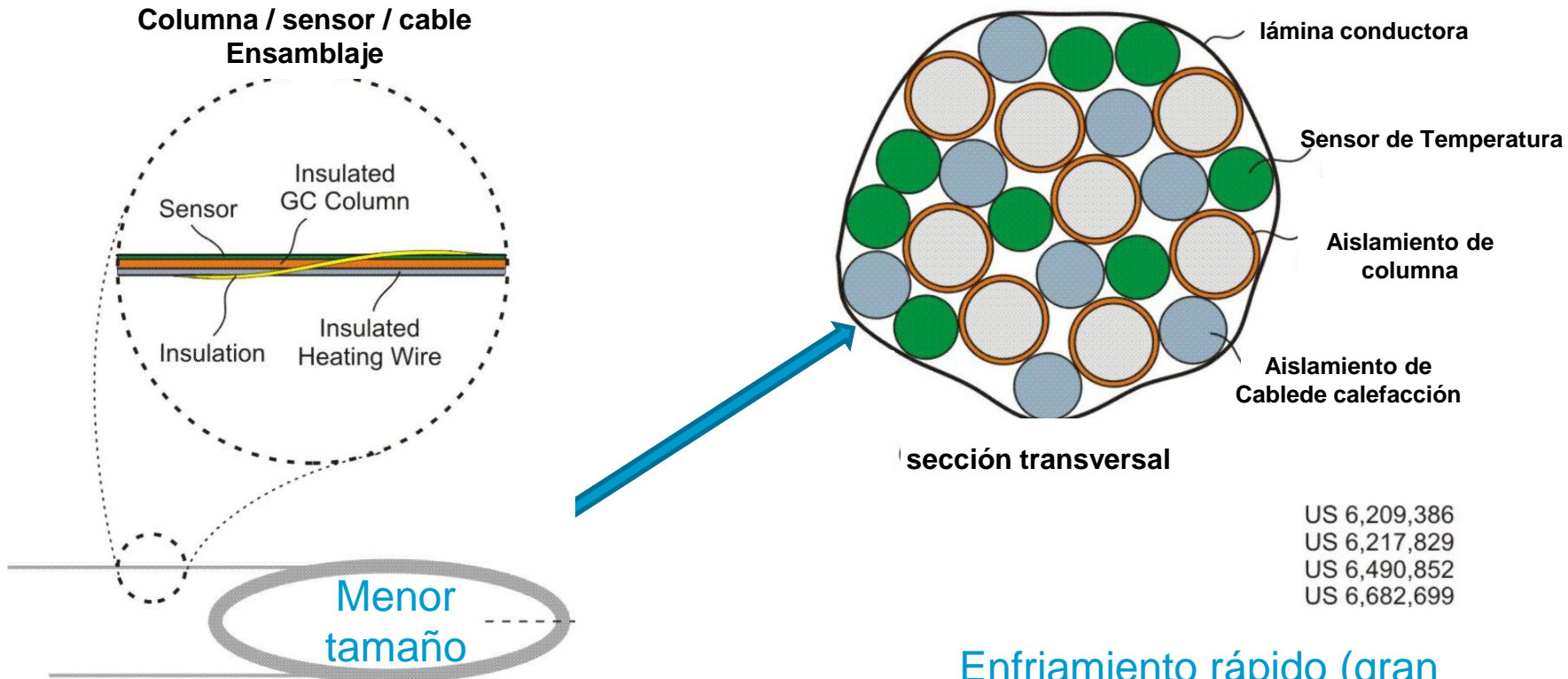


**5975T LTM
GC/MSD**

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)

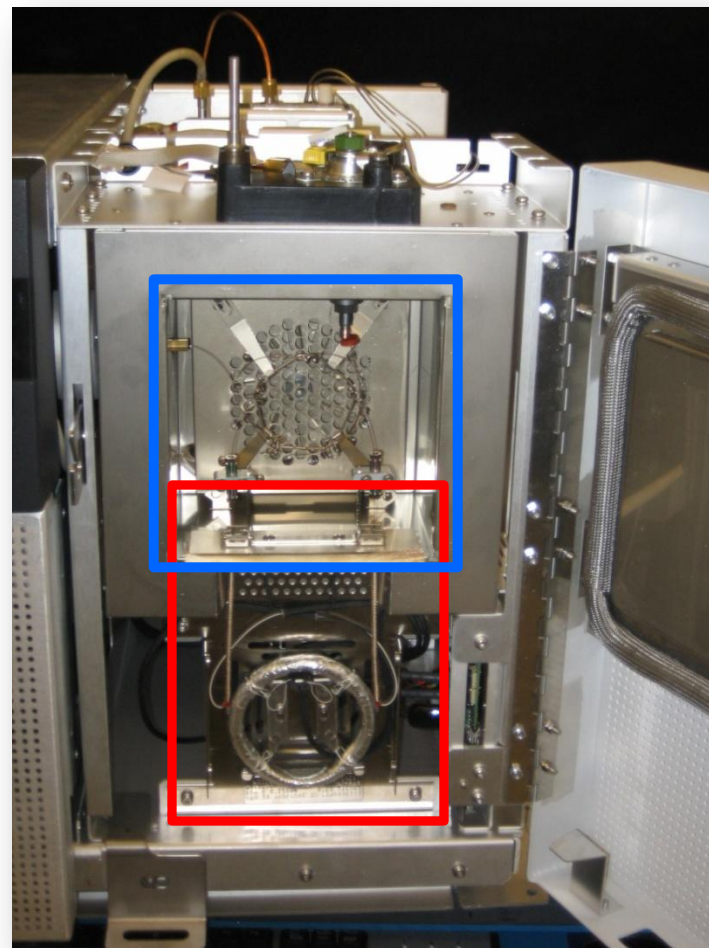
Eficiente y rápida programación de la temperatura

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.

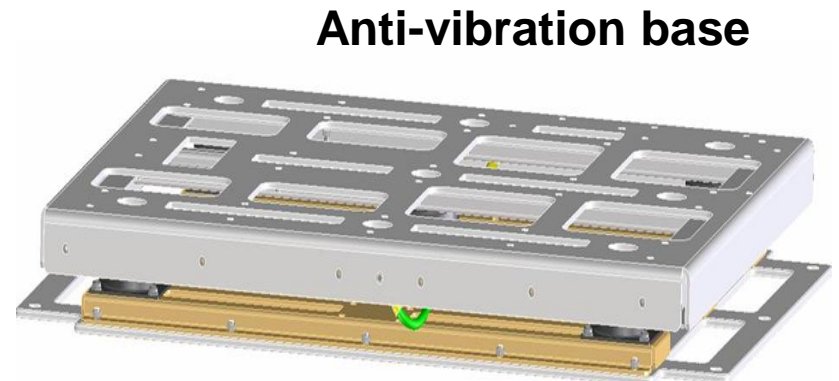


Agilent GC/MS *Out of Lab*

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.

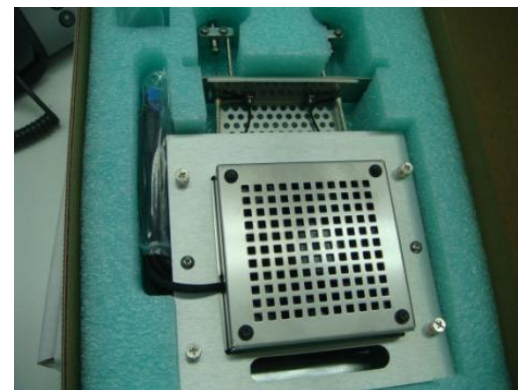


Agilent GC/MS Out of Lab

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.



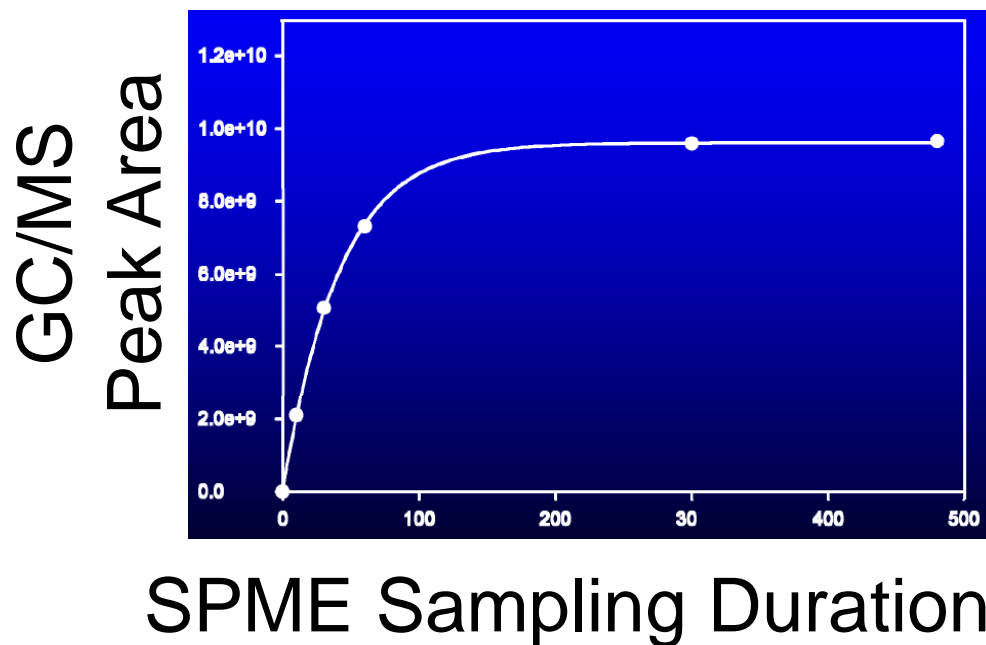


Tecnología de preparación de muestra para un laboratorio móvil

- ✓ **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-C₄₀ (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

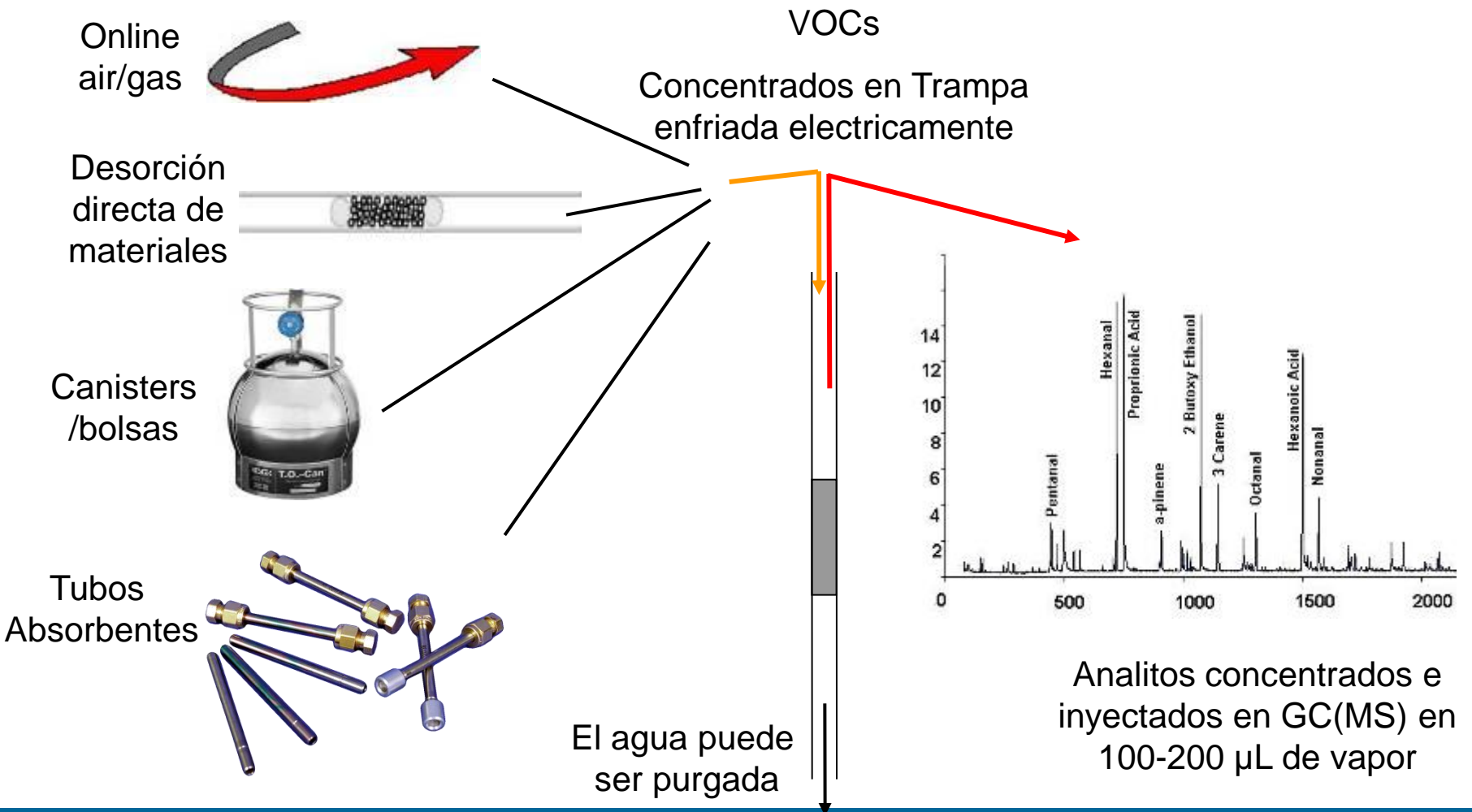
*En aire ambiente los compuestos orgánicos en fase de vapor suelen ser < n-C16

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-C₄₀ (no-volátiles)
 - La mayoría de los gases inorgánicos(permanentes) - O₂, O₃, CO₂, SO₂, NO₂, etc;

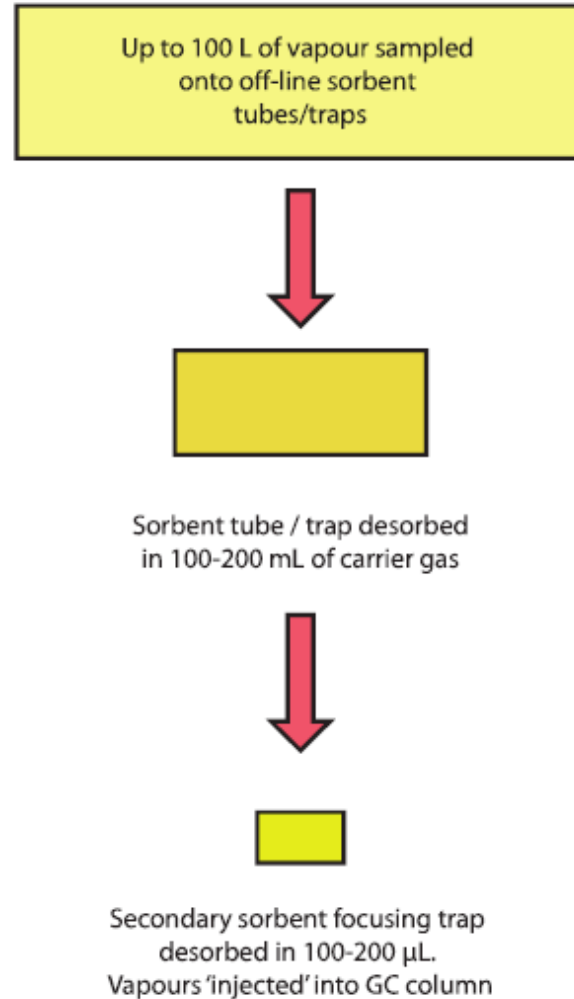
Excepto, **H₂S, CS₂, N₂O y SF₆** que pueden analizarse por TD

¿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 μ 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

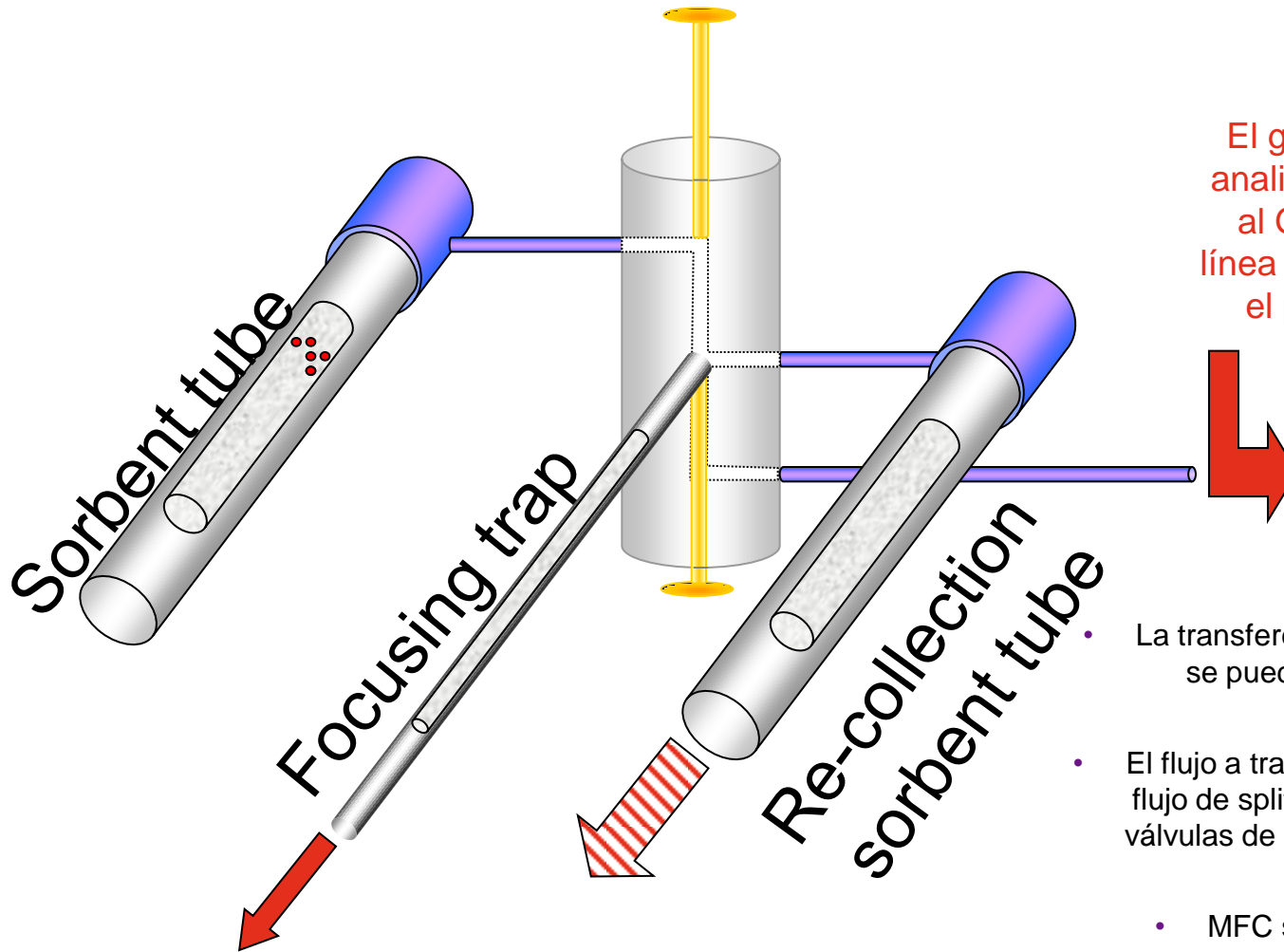
ULTRA 2™

• Añade un muestreador automático de 100 tubos a los sistemas UNITY 2, Air Server y CIA 8

• Esta combinación ofrece una versatilidad máxima



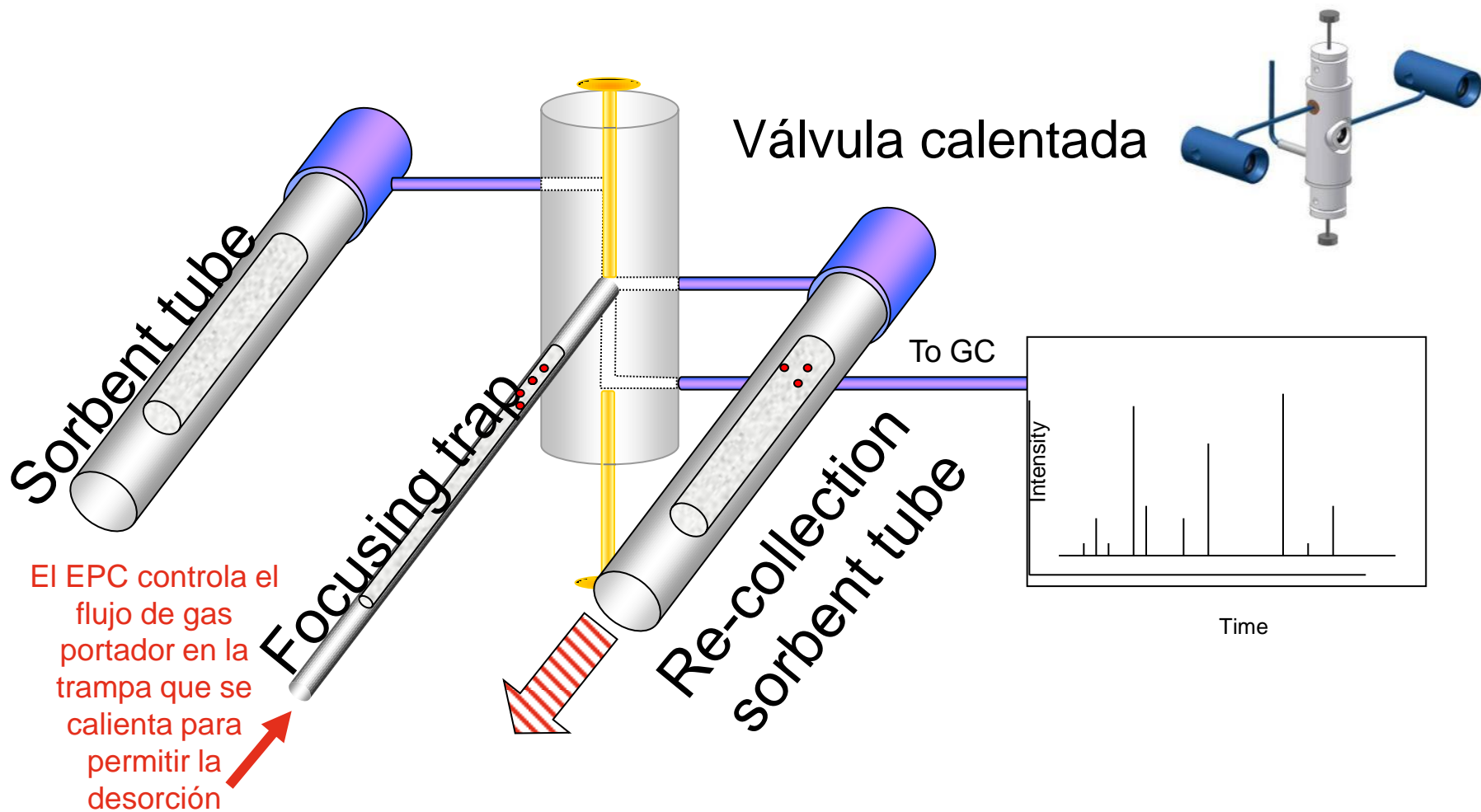
Flujo de gas durante la desorción primaria



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 – **C₂ hasta n-C₄₀ 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)



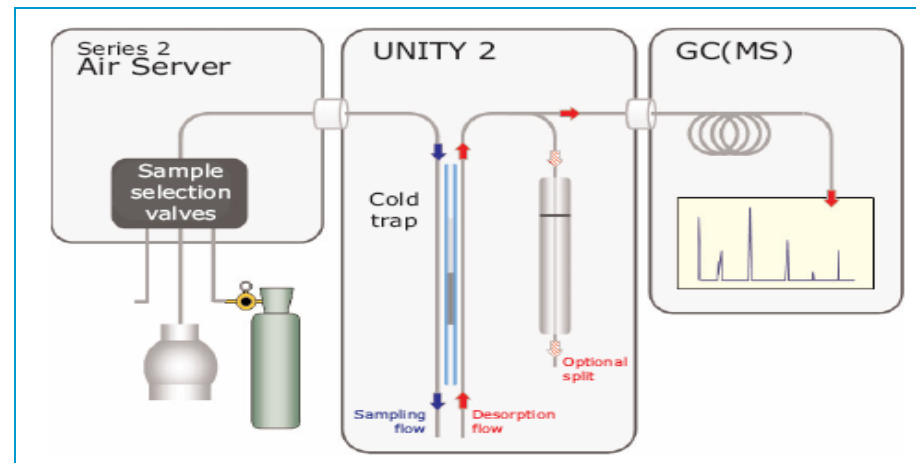
➤ Lista extendida de compuestos (más de 60 VOCs)

➤ 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

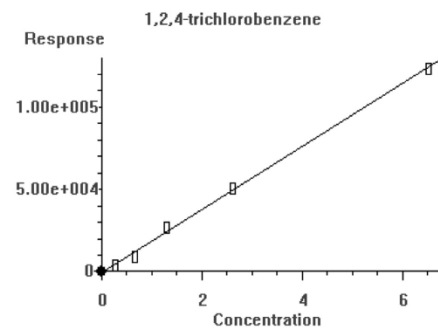
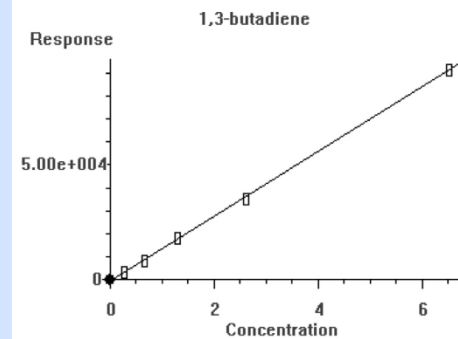
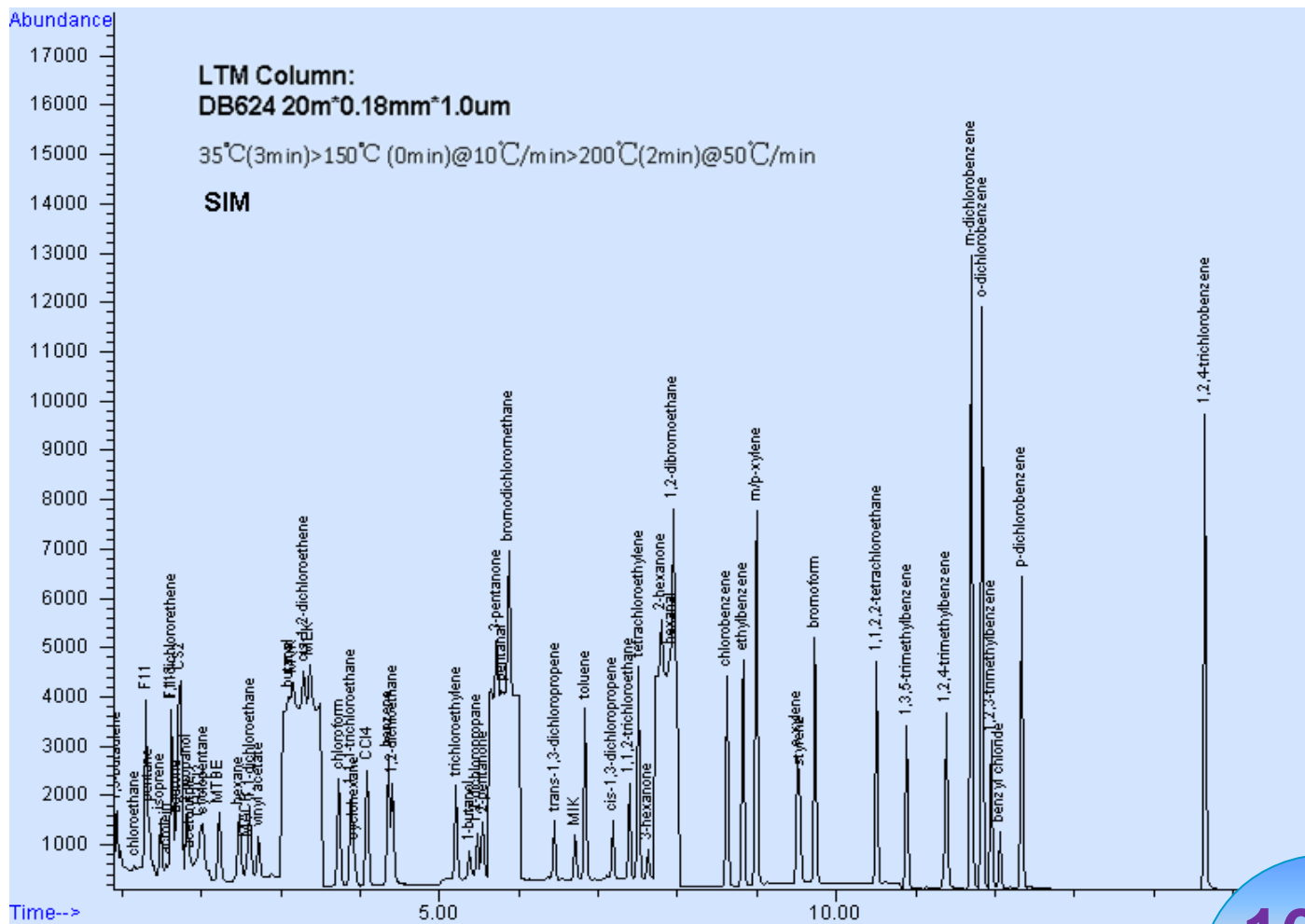


Contaminación urbana



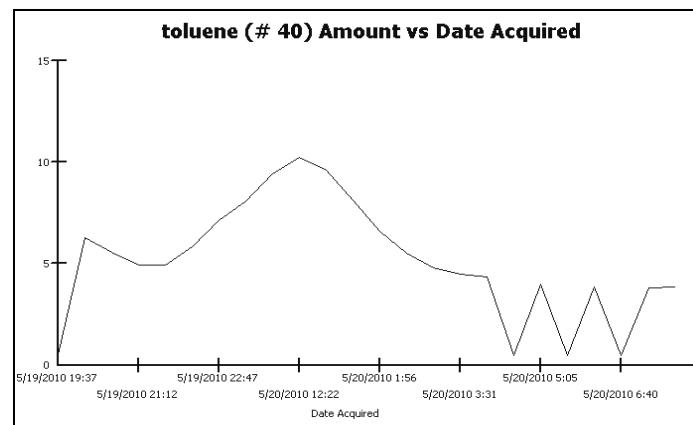
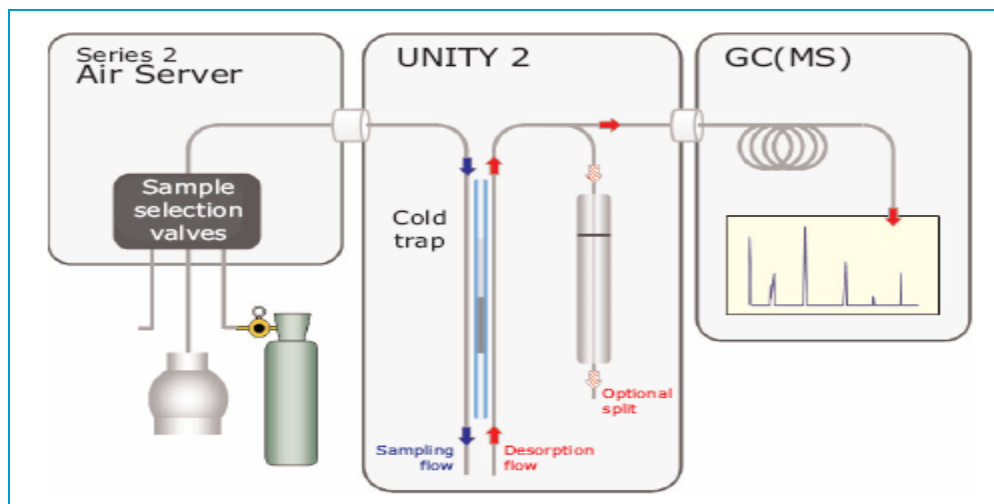
Contaminación industrial

LTM, separación rápida de hasta 60 VOCs

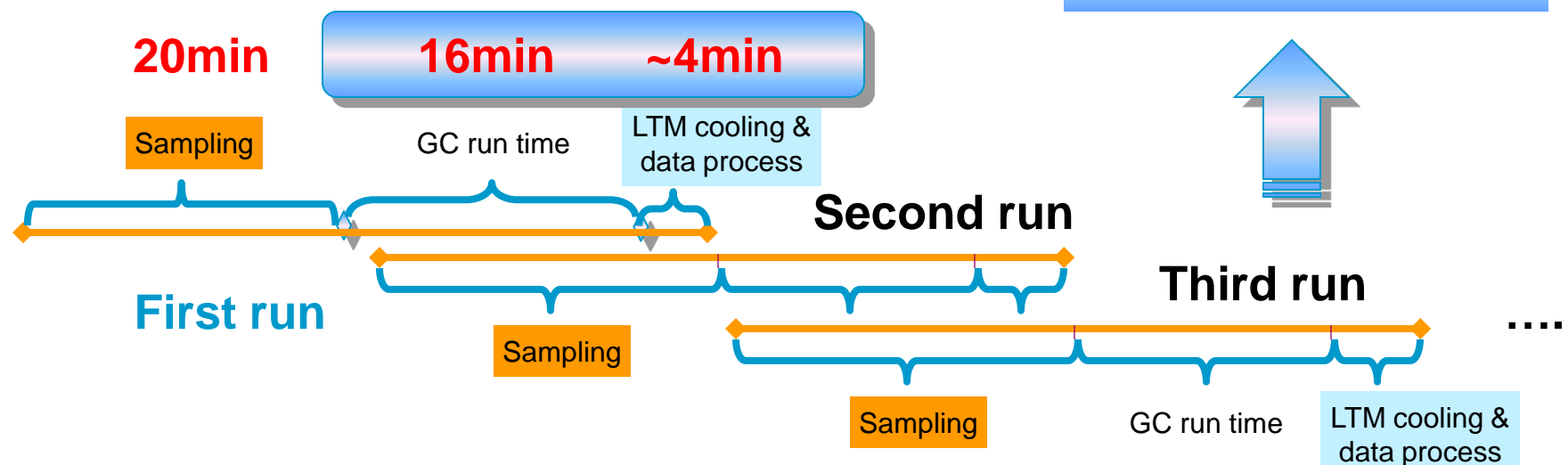


16.00
min

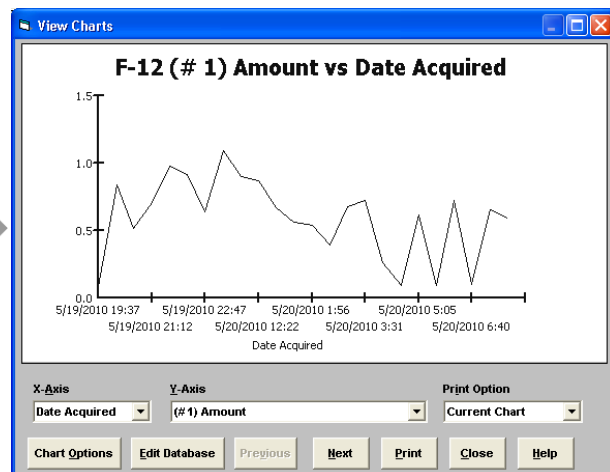
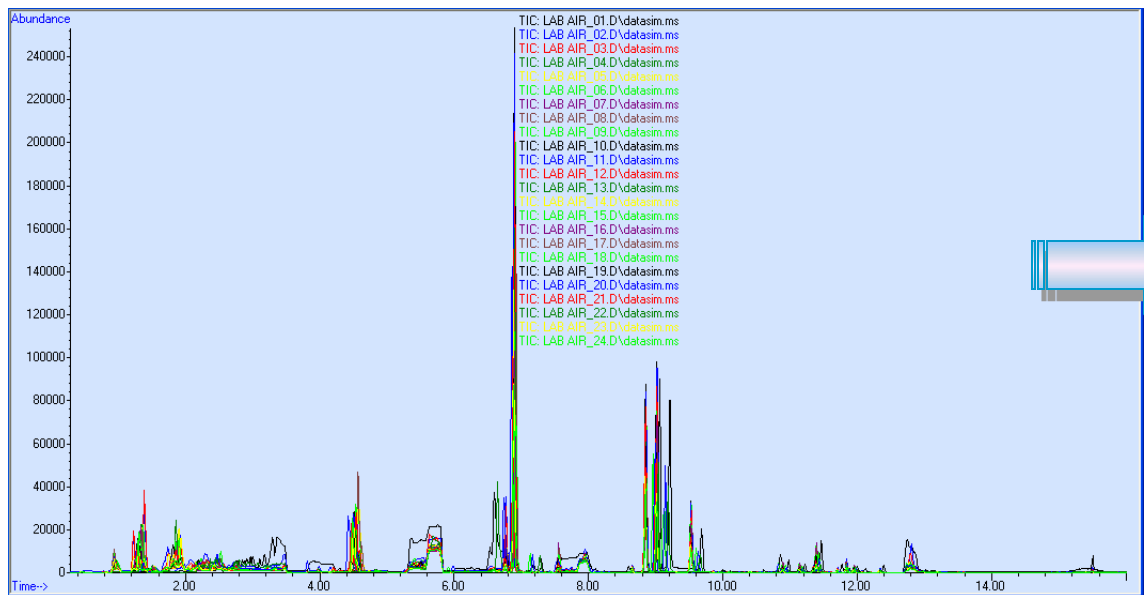
Ciclos de análisis cortos



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

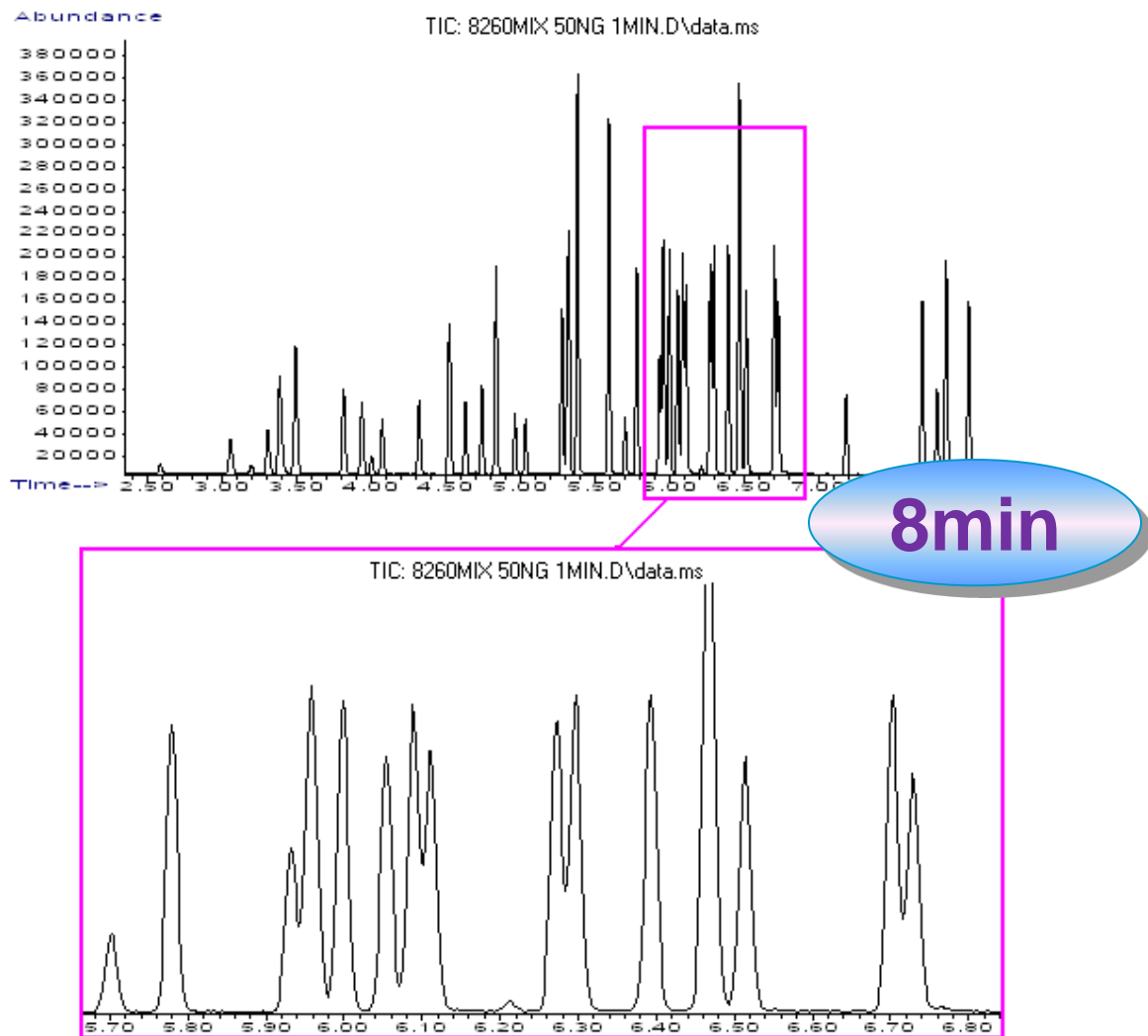
Separación rápida—8260 std. mix

TD Conditions

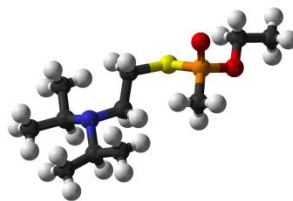
Tube desorb time: 30min
Desorb flow: 50ml/min
Primary split flow: off
Injection split flow: 30ml/min
Tube: Air Toxic (250°C)
Cold trap: Air Toxic
(-10 °C -280°C)

5975T Conditions

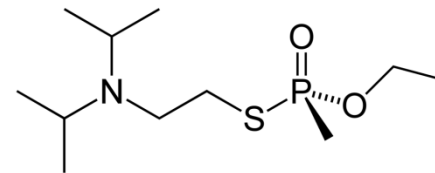
LTM column:
DB-624 20m×0.18×1.0µm
LTM program:
50°C(1min)>120°C(0min)@20°C
/min>150°C(0min)@50°C/min>2
20°C(1.4min)@20°C/min
Column flow: 0.8ml/min



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

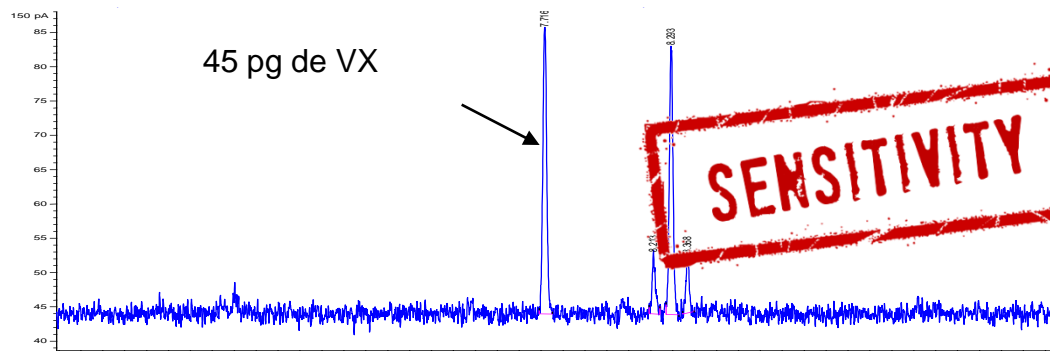
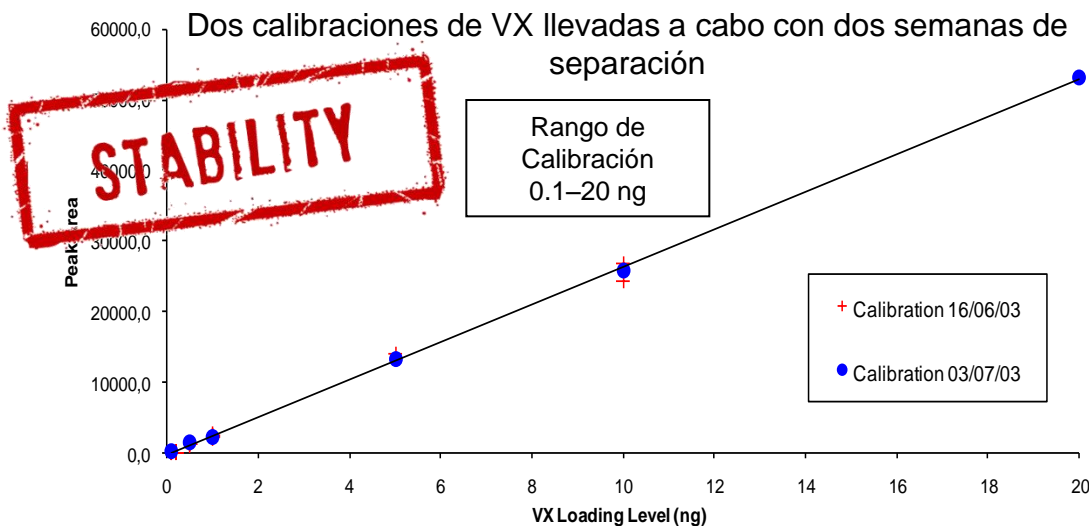
24785

25139

Media = 24942

RSD % = 4.2

PRECISION



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

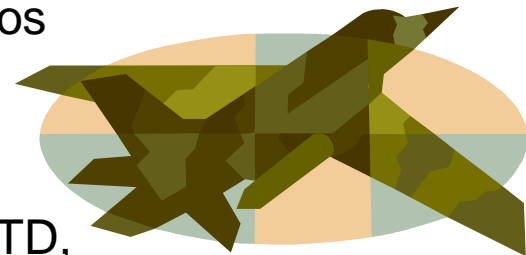
Módulos de columna LTM para separaciones más rápidas
Uso de DRS y RTL para screening más rápidos y precisos

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!

