

Análisis de Disolventes Halogenados en Aguas Continentales e Industriales por Espacio de Cabeza (HRGC-MS-HS)

1. Objeto y Alcance

Establecer el procedimiento normalizado para la **identificación y cuantificación de disolventes halogenados volátiles** mediante **espacio de cabeza estático** acoplado a **cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (HS-GC-MS)**.

Aplicable al análisis de disolventes halogenados (p. ej. diclorometano, cloroformo, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorobenceno, etc.) en **materias primas, productos intermedios, productos finales y matrices sólidas o líquidas**.

Compuestos típicos incluidos:

- Diclorometano
 - Cloroformo
 - Tricloroetileno
 - Tetracloroetileno
 - Clorobenceno
- (Adaptable según necesidades regulatorias o industriales)

2. Principio del Método

Los solventes halogenados presentes en la muestra acuosa se equilibran entre la fase líquida y la fase vapor (espacio de cabeza) dentro de un vial herméticamente cerrado.

Tras alcanzar el equilibrio a temperatura controlada, una alícuota del vapor se inyecta en un GC equipado con detector MS.

La cuantificación se realiza mediante **patrón interno**.

3. Responsabilidades

- **Analista:** preparación de muestras, calibración, análisis y registro de datos.
- **Responsable técnico:** validación del método, control de calidad y revisión de resultados.
- **Responsable de calidad:** mantenimiento del PNT y control documental.

4. Seguridad

- Manipular disolventes halogenados en campana extractora.
- Uso obligatorio de bata, guantes de nitrilo y gafas de seguridad.
- Viales de HS presurizados: evitar sobrellenado y temperaturas excesivas.

5. Equipos y Materiales

Instrumentación

- Cromatógrafo de gases con:
 - Detector MS
 - Muestreador automático de espacio de cabeza estático
- Agitador térmico de viales (integrado o externo)

- Balanza analítica ($\pm 0,1$ mg)

Material fungible

- Viales HS de 20 mL
- Tapones con septum PTFE/silicona
- Micropipetas y puntas
- Jeringas de precisión

6. Reactivos

- Agua ultrapura (blanco)
- Alcoholes patrón ($\geq 99,5$ %)
- **Patrón interno** (recomendado):
 - Tolueno D8 o 1,2-diclorobenceno-d4
- Cloruro sódico (NaCl, p.a.) – opcional para efecto *salting-out*
- Matriz blanca o diluyente compatible (agua, DMF, DMSO, según matriz)

7. Preparación de Soluciones

Patrón Interno

Preparar una solución madre del IS en disolvente adecuado y diluir hasta la concentración de trabajo.

Solución de patrón interno

Ejemplo:

- Tolueno-D8 100 mg/L en Metanol o DMF

Curva de calibración

Preparar al menos **5 niveles de calibración** cubriendo el rango esperado, adicionando IS a concentración constante.

8. Preparación de Muestras

- Pesar la cantidad especificada de muestra en vial HS.
- Añadir el volumen definido de diluyente.
- Añadir patrón interno.
- Cerrar inmediatamente el vial y homogeneizar.

☐ Usar el mismo volumen y composición en muestras, blancos y patrones.

9. Condiciones de Espacio de Cabeza (Ejemplo)

- Temperatura de incubación: **80 °C**
- Tiempo de incubación: **20 min**
- Agitación: **Activada**
- Volumen de inyección HS: **1,0 mL**

10. Condiciones Cromatográficas (Ejemplo GC-FID)

- Columna: DB-624, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.4 μ m
- Gas portador: He, 1.0 mL/min
- Inyector: 200 °C, modo split (1:10)
- **MS**: EI 70 eV, modo SIM o SCAN

Programa de horno (ejemplo):

- 40 °C (5 min)
- 10 °C/min hasta 200 °C
- Mantener 5 min
- (Ajustar según separación requerida)

11. Calibración

Señal Utilizada

- Preparar al menos **5 niveles de calibración** cubriendo el rango esperado.
- Cada calibrante debe contener la misma concentración de patrón interno.
- Construir la recta:

$$\frac{\text{Área}_{\text{analito}}}{\text{Área}_{\text{P.I.}}} = R$$

- Criterio típico:
 - $R^2 \geq 0,995$

Curva de Calibración (Modelo Habitual)

$$R = a \cdot C + b$$

dónde:

- R = área analito / área PI
- C = concentración del analito
- a = pendiente
- b = ordenada en el origen

✓ Normalmente **no forzar al origen** (solo justificarlo si procede).

Cálculo de concentración en muestra

$$C_{\text{muestra}} = \frac{R_{\text{muestra}} - b}{a}$$

Si hay **factores de dilución o masa**:

Muestras líquidas

$$C_{\text{final}} = C_{\text{muestra}} \times F_{\text{dilución}}$$

Muestras sólidas

$$C_{\text{final}} = \frac{C_{\text{HS}} \cdot V_{\text{diluyente}}}{m_{\text{muestra}}}$$

dónde:

- V en mL
- m en g
- resultado típico en **mg/kg o µg/g**

Límites LOD y LOQ típicos en HS-GC-MS (SIM)

En vial HS (20 mL)

Compuesto	LOD típico	LOQ típico
Diclorometano	0,2–0,5 µg/vial	0,5–1,5 µg/vial
Cloroformo	0,1–0,3 µg/vial	0,3–1,0 µg/vial
TCE	0,05–0,2 µg/vial	0,2–0,6 µg/vial
PCE	0,05–0,1 µg/vial	0,1–0,3 µg/vial

En matrices sólidas (1 g + 5 mL)

Parámetro	Valor típico
LOD	0,05–0,2 mg/kg
LOQ	0,1–0,5 mg/kg

(depende mucho de la matriz)

Criterios de Aceptación Típicos

Para declarar **LOQ válido**:

- RSD (n=6) ≤ **20 %**
- Recuperación: **70–130 %**
- S/N ≥ **10**
- Identidad confirmada (iones SIM ±20 %)

Buenas prácticas (importante)

- El **LOD instrumental** siempre es mejor que el **LOD método**
- El HS manda → temperatura y tiempo influyen más que el MS
- No declarar LOQ si:
 - el PI es inestable
 - hay coelución
 - el RSD > 20 %

12. Control de Calidad

- Blanco de reactivos
- Muestra fortificada (recuperación 80–120 %)
- Repetibilidad: RSD ≤ 15 %
- Verificación diaria de calibración

13. Cálculo de Resultados

La concentración se obtiene a partir de la recta de calibración, considerando:

- Volumen de muestra
- Factor de dilución (si aplica)

Resultados expresados en:

- mg/L o µg/L

14. Interferencias

- Otros compuestos volátiles (cetonas, éteres).
- Contaminación por solventes del laboratorio.
- Pérdidas por sellado deficiente del vial.

15. Registros

- Hoja de preparación de muestras
- Cromatogramas
- Curvas de calibración
- Informe de resultados

16. REFERENCIAS

- ISO 15680
- EPA 5021A – Headspace GC
- ASTM D4526