

Análisis de Disolventes No Halogenados en Aguas y Sólidos por Espacio de Cabeza (HRGC-MS-HS)

1. Objeto y Alcance

Establecer el procedimiento normalizado para la **identificación y cuantificación de disolventes no 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 no halogenados (p. ej. acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, MEK (2-butanona), MTBE, tolueno, xileno(s), heptano, hexano, ciclohexano, THF, dioxano., etc.) en **materias primas, productos intermedios, productos finales y matrices sólidas o líquidas**.

Compuestos típicos incluidos:

- Acetona
- Acetonitrilo
- Acetato de etilo
- MEK (2-butanona)
- MTBET
- Tolueno
- Xileno(s)
- Heptano
- Hexano
- Ciclohexano...

(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 en campana extractora.
- Uso obligatorio de bata, guantes de nitrilo y gafas de seguridad.
- Viales de HS presurizados: evitar sobrellenado y temperaturas excesivas.
- Eliminar residuos según normativa vigente.

5. Equipos y Materiales

Instrumentación

- Cromatógrafo de gases con:
 - Inyector Split/SplitLess
 - Detector MS
 - Muestreador automático de espacio de cabeza estático
 - Columna HRGC DB5 o BD624
- 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
 - Patrones certificados de disolventes no halogenados
- 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: **80-120°C °C**
- Tiempo de incubación: **20-30 min**
- Agitación: **Activada**
- Volumen de inyección HS: **1.0 mL**

10. Condiciones Cromatográficas

- Columna: DB-624, 30 m × 0.25 mm × 1.4 µm
- Gas portador: He, 1.0 mL/min
- Inyector: 200 °C, modo split (1:10)
- **MS**: EI 70 eV, modo SIM o SCAN, rango m/z: 35-300

Programa de horno (ejemplo):

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

11. Secuencia de Análisis

1. Blanco de sistema.
2. Curva de calibración.
3. Blanco de matriz.
4. Muestras.
5. Patrón de control.

12. 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:
 - $R^2 \geq 0,995$
 - $\text{RSD} \leq 15\%$ ($\leq 20\%$ el LOQ)

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

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

Si hay factores de dilución o masa:

Muestras líquidas

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

Muestras sólidas

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

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
Cetonas	1–5 µg/L	3–15 µg/L
Ésteres	0,5–2 µg/L	1,5–6 µg/L
Aromáticos	0,2–1 µg/L	0,6–3 µg/L
Hidrocarburos	0,2–1 µg/L	0,6–3 µg/L

En matrices sólidas (polímeros, fibras textiles, polvos, productos formulados.)

Compuesto	LOD típico	LOQ típico
Cetonas	10–50 µg/Kg	30–150 µg/L
Ésteres	5–20 µg/Kg	15–60 µg/L
Aromáticos	2–10 µg/Kg	6–30 µg/L
Hidrocarburos	2–10 µg/Kg	6–30 µg/L

(depende mucho de la matriz)

Factores que empeoran LOD/LOQ en sólidos

- Adsorción en la matriz (textiles, polímeros).
- Tamaño de partícula grande.
- Humedad residual.
- Baja temperatura de incubación.

Criterios de Aceptación Típicos

Para declarar **LOQ válido**:

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

Buenas prácticas (importante)

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

13. Control de Calidad

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

14. 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 $\mu\text{g/L}$

15. Interferencias

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

16. Registros

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

17. REFERENCIAS

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