

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 1 de 29

INDICE

- 1.- OBJETO
- 2.- CAMPO DE APLICACIÓN
- 3.- DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA
- 4.- DEFINICIONES
- 5.- DESCRIPCIÓN
 - 5.1. Principio del método.
 - 5.2. Instrumentación, materiales y reactivos.
 - 5.2.1. Instrumentación.
 - 5.2.2. Materiales.
 - 5.2.3. Patrones y reactivos.
 - 5.3. Preparación de patrones y reactivos.
 - 5.3.1. Patrón interno.
 - 5.3.2. Patrones primarios.
 - 5.3.3. Disoluciones de calibrado.
 - 5.3.4. Reactivo derivatizante.
 - 5.4. Conservación y mantenimiento de las muestras.
 - 5.6. Tratamiento de la muestra.
 - 5.6.1. Extracción y derivatización.
 - 5.7. Análisis cromatográfico.
 - 5.7.1. Condiciones de operación.
 - 5.7.2. Identificación y cuantificación de los compuestos.
 - 5.7.3. Calibrados.
 - 5.8. Cálculo de resultados.
 - 5.9. Control de calidad.
 - 5.9.1. Límites de detección y cuantificación.
 - 5.9.2. Intervalo dinámico lineal.
 - 5.9.3. Precisión.
 - 5.9.4. Interferencias.
 - 5.10. Informe de resultados.
 - 5.13. Responsables.
- 6.- ARCHIVO Y CONSERVACIÓN DE LA DOCUMENTACIÓN
- 7.- DOCUMENTACIÓN COMPLEMENTARIA
- 8.- DOCUMENTACIÓN QUE SUSTITUYE
- 9.- ÁREAS DE DISTRIBUCIÓN
- 10.- ANEXOS

MODIFICACIONES RESPECTO A LA EDICIÓN ANTERIOR

No aplica

Elaborado:	Revisado:	Aprobado:
O. Pindado Jiménez	A.J. Quejido Cabezas	J.M. Pérez Morales
Fecha: 07 / 02 / 2012	Fecha:	Fecha:

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 2 de 29

1.- OBJETO

Efectuar la determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación en la atmósfera de tolueno, 1,3,5-TMB, o-xileno, isopreno, α -pineno y limoneno.

2.- CAMPO DE APLICACIÓN

Este procedimiento es aplicable a la determinación de 19 compuestos orgánicos incluyendo compuestos carbonilos, compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos, alcoholes y furanonas.

3.- DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA

No procede.

4.- DEFINICIONES

BSTFA: Reactivo derivatizante N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida.

Columna capilar: Se refiere a un tubo capilar abierto, normalmente de 0.25 mm de diámetro, de sílice fundida y en cuyo interior se fija una película de fase estacionaria.

Derivatización: Reacción química por la cual se cambia la estructura de un analito con el fin de aumentar su volatilidad.

Equipo de Protección Individual (EPI): Dispositivo destinado para ser llevado o sujetado por un trabajador para que le proteja de los riesgos que puedan amenazar su seguridad o su salud en el trabajo.

Interferencia: Sustancia presente en la muestra que altera el valor correcto de los analitos de interés.

Intervalo dinámico lineal: Zona del calibrado en la que la respuesta analítica, para cromatografía el área del pico cromatográfico, es directamente proporcional a la concentración de analito.

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 3 de 29

Límite de cuantificación: Es la concentración más baja, de un analito en una muestra, que puede determinarse con precisión y exactitud aceptable bajo unas condiciones experimentales determinadas.

Límite de detección: Es la concentración asociada a la señal analítica más pequeña que puede distinguirse de las fluctuaciones del fondo bajo unas condiciones experimentales determinadas.

Patrón interno: Compuesto que se introduce en la propia muestra y al cual se refieren las áreas de los demás componentes.

PFBHA: Reactivo derivatizante O-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidroxilamina.

Precisión: Dispersión de los valores obtenidos al realizar una serie de medidas repetitivas e independientes del método analítico.

5.- DESCRIPCIÓN

5.1. Principio del método.

El objetivo del método es la determinación de varios compuestos orgánicos generados en la oxidación, en cámaras de reacción, de diferentes mezclas de tolueno, xileno, 1,3,5-TMB (mezclas antropogénicas) y de terpenos (mezclas biogénicas). El método se basa en una doble extracción con agua y metanol de los analitos de interés. Los extractos son mezclados para realizar una primera derivatización con PFBHA para a continuación llevarlos a sequedad y realizar una segunda derivatización con BSTFA. El extracto derivatizado es analizado mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas.

Los compuestos orgánicos cuantificados con este método son los siguientes: ácido adípico, ácido benzoico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido norpinónico, ácido pínico, ácido pinónico, ácido pirúvico, ácido succínico, anhídrido citracónico, anhídrido maleico, 1,4-metil benzoquinona, 2,3-butanodiona, 4-etoxifenol, fenol, glicolaldehído, glioxal, hidroxiacetona y metilglioxal.

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 4 de 29

5.2. Instrumentación, materiales y reactivos.

5.2.1. Instrumentación.

- › Cromatografo de gases Agilent 6890 acoplado a un detector de espectrometría de masas Agilent 5975 con inyector automático Agilent 7683.
- › Baño de ultrasonidos.
- › Balanza analítica.
- › Estufa.
- › Agitador vortex.
- › Vitrina.
- › Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno.
- › Sistema de agua desionizada.

5.2.2. Materiales.

- › Columna cromatográfica de sílice fundida HP5-MS (30 m longitud; 0.25 mm diámetro interno; 0.25 µm fase estacionaria).
- › Tubos de centrífuga de 10 mL.
- › Jeringas de 25, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2500 µL (Hamilton y SGE).
- › Filtros PTFE de 0.2 µm.
- › Matraz aforado de 10 mL.
- › Vasos de precipitados.
- › Pipetas Pasteur.
- › Desecadores.
- › Viales de vidrio de 1, 5 y 10 mL.
- › Insertos para viales de 100 µL.
- › Material de vidrio (embudos, pesa sustancias, vidrios de reloj, barras agitadoras, frascos transparentes y ámbar).
- › Papel aluminio.
- › Teflón.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 5 de 29

5.2.3. Patrones y reactivos.

- Fenantreno deuterado D₁₀ (10 mg·L⁻¹ en ciclohexano), utilizado como patrón interno [Dr. Ehrenstorfer GmbH].
- 2,3-butanodiona (>99.4 %), ácido adípico (>99.5 %) y ácido succínico (>99.5 %) [Fluka].
- 1,4-metil benzoquinona (>98 %), 4-etoxifenol (>99 %), ácido benzoico (99.5 %), ácido glioxílico monohidratado (98 %), ácido malónico (99 %), ácido *trans*-norpinónico, ácido pínico, ácido *cis*-pinónico, ácido pirúvico (98 %), anhídrido citraconico (98 %), anhídrido maleico (99 %), glicolaldehído (dímero cristalino), glioxal (solución acuosa 40 %) e hidroxiacetona (90 %) [Aldrich].
 - Fenol (>99.5 %) y metilglioxal (solución acuosa 40 %) [Sigma].
 - BSTFA; N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida [Supelco].
 - PFBHA; O-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidroxilamina·HCl 98 % [Aldrich].
 - Acetona, acetonitrilo, diclorometano, isooctano y metanol de calidad cromatográfica [Aldrich].
 - Piridina (99+ %) [Aldrich].
 - Agua desionizada.

5.3. Preparación de patrones y reactivos.

5.3.1. Patrón interno.

Se emplea como patrón interno la disolución de Fenantreno D₁₀ de 10 mg·L⁻¹ en ciclohexano.

5.3.2. Patrones primarios.

Se prepara, por disolución del compuesto puro (*ANEXO I*), patrones de 500 mg·L⁻¹ de cada compuesto estudiado. Para ello se pesan 5 mg y se disuelve con 10 mL de disolvente apropiado, agua, metanol, acetonitrilo o diclorometano. En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de los patrones primarios y el disolvente empleado.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA	Código: QM-PT-TC-07
	DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Edición: 0
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Página: 6 de 29

Tabla 1: Concentraciones de los patrones primarios.

Compuesto	Masa (mg)	Conc. (mg·L ⁻¹)	Disolvente	Compuesto	Masa (mg)	Conc. (mg·L ⁻¹)	Disolvente
Ac. adípico	6.01	601	Agua	Metilglioxal	11.98	599	Agua
Ac. glioxílico	5.40	540	Agua	Ac. benzoico	5.12	512	Metanol
Ac. malónico	4.74	474	Agua	Anh. citraconico	5.13	513	Metanol
Ac. pirúvico	4.90	490	Agua	Anh. maleico	6.31	631	Metanol
Ac. succinico	5.63	563	Agua	Fenol	4.71	471	Metanol
Benzoquinona	5.17	517	Agua	Ac. norpinónico	4.74	474	Acetonitrilo
Butanodiona	4.50	450	Agua	Ac. pinico	4.92	492	Acetonitrilo
Glicolaldehido	2.50	500	Agua	Ac. pinónico	5.36	536	Acetonitrilo
Glioxal	11.0	550	Agua	Etoxifenol	4.86	486	DCM
Hidroxiacetona	4.78	478	Agua				

5.3.3. Disoluciones de calibrado.

Se preparan disoluciones intermedias de 50, 5 y 1 mg·L⁻¹ a partir de los patrones primarios. Se preparan 2 mezclas diferentes, una que contenga los compuestos solubles en agua (Mezcla 1) y otra que contenga los compuestos solubles en disolventes orgánicos (Mezcla 2).

Para preparar la mezcla 1 de 50 mg·L⁻¹ se toman 100 µL de cada patrón primario disuelto en agua (1.2 mL de volumen total) y se concentra hasta 1 mL. Para preparar la mezcla 2 de 50 mg·L⁻¹ se toman 100 µL de cada patrón primario (900 µL de volumen total) y se enrasa con metanol hasta 1 mL. Los patrones de 5 mg·L⁻¹ se preparan a partir de las mezclas 1 y 2 de 50 mg·L⁻¹. Para ello se toman 100 µL del patrón de 50 mg·L⁻¹ y se le añade 900 µL de agua (mezcla 1) o de metanol (mezcla 2). Para el patrón de 1 mg·L⁻¹, se toman 200 µL de los patrones de 5 mg·L⁻¹ y se diluyen con 800 µL de agua (mezcla 1) o de metanol (mezcla 2).

A partir de las disoluciones de 50 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹ y 1 mg·L⁻¹ se preparan por triplicado las disoluciones de calibrado (Tabla2).

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 7 de 29

Tabla 2: Disoluciones de calibrado.

Concentración (mg·L ⁻¹)	Volumen mezcla 1	Volumen mezcla 2
30	60 µL patrón 50 mg·L ⁻¹	60 µL patrón 50 mg·L ⁻¹
20	40 µL patrón 50 mg·L ⁻¹	40 µL patrón 50 mg·L ⁻¹
10	20 µL patrón 50 mg·L ⁻¹	20 µL patrón 50 mg·L ⁻¹
5	100 µL patrón 5 mg·L ⁻¹	100 µL patrón 5 mg·L ⁻¹
1	20 µL patrón 5 mg·L ⁻¹	20 µL patrón 5 mg·L ⁻¹
0.1	10 µL patrón 1 mg·L ⁻¹	10 µL patrón 1 mg·L ⁻¹

Las disoluciones de calibración deben ser derivatizadas y analizadas de acuerdo al punto 5.6.1 de este procedimiento.

5.3.4. Reactivo derivatizante.

Se prepara una disolución de 2000 mg·L⁻¹ de PFBHA en acetonitrilo. Para ello se pesan 0.02 gramos del patrón y se diluye con 10 mL de acetonitrilo. Es necesario añadir 3-4 gotas de agua para la completa disolución del compuesto.

5.4. Conservación y mantenimiento de las muestras.

El laboratorio debe recibir los filtros que contengan la muestra cerrados en papel de aluminio. Las muestras se mantienen a -20 °C hasta la realización del análisis.

5.5. Procedimientos de limpieza.

Todo el material de laboratorio empleado en este procedimiento debe ser lavado y acondicionado con disolventes orgánicos antes de su empleo.

El sistema de evaporación con corriente de nitrógeno debe ser lavado antes y después de emplearse. Para ello, las partes metálicas se introducen en acetona y se lavan en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 8 de 29

5.6. Tratamiento de la muestra.

5.6.1. Extracción y derivatización.

Día 1: Se introducen los filtros cuarteados dentro de un tubo de centrífuga de 10 mL y a continuación se añade 750 µL de PFBHA. Se añaden 5 mL de agua desionizada y se agita utilizando un Vortex durante 1 minuto. La mezcla se mantiene toda la noche a temperatura ambiente y a oscuridad.

Día 2: Se recoge el agua en un vial de 5 mL con ayuda de una pipeta Pasteur y se comienza a concentrar la muestra con una ligera corriente de nitrógeno.

Se añaden 5 mL de metanol a los tubos de centrífuga, se agita durante 1 minuto con un agitador Vortex y se mantiene toda la noche la mezcla a temperatura ambiente y oscuridad.

Día 3: Se realiza una extracción, en un baño de ultrasonidos, de los tubos de centrífuga con metanol. Una vez terminada la extracción, se adiciona el metanol al agua de la primera extracción.

La mezcla resultante se filtra a través de filtros de teflón y se concentra con nitrógeno hasta los 100 µL utilizando viales de 1 mL. A continuación se añade 150 µL de PFBHA (2000 mg·L⁻¹) y 500 µL de acetonitrilo. La mezcla se agita durante 1 minuto y se mantiene toda la noche a oscuridad y temperatura ambiente para completar la reacción de derivatización.

Día 4: La mezcla de reacción se lleva completamente a sequedad con nitrógeno. Acto seguido se añaden 50 µL de BSTFA y 50 µL de piridina. Se agita durante 1 minuto y se mantiene a 80 °C durante 40 minutos.

Una vez enfriada la mezcla de reacción, se lleva a sequedad con nitrógeno y se añade 20 µL de patrón interno (fenantreno D₁₀ de 10 mg·L⁻¹) y 80 µL de diclorometano. Es necesario emplear insertos de vidrio de 100 µL.

5.7. Análisis cromatográfico.

5.7.1. Condiciones de operación.

Para el análisis de los compuestos de oxidación se definen las condiciones óptimas de operación. En la Tabla 3 se presentan las condiciones cromatográficas utilizada para el análisis de estos compuestos.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0

Tabla 3: Condiciones óptimas de operación para el análisis de los compuestos de oxidación.

Equipo: GC/MS Agilent 6890 acoplado Agilent 5975		
Inyección	Separación cromatográfica	Detección
PTV (splitless)	Columna HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)	Modo SIM (SOASIM): 105 ; 147 ; 151 ; 157 ; 171 ; 181 ; 188 ; 210 ; 255
Volumen inyectado: 1 µL	Repeticiones: 1	Modo Scan (SOASCAN): 40 – 550 u.m.a.
<u>Programa de Temperatura</u>		
(1) 90 °C; 0.1 min.	(1) 80 °C ; 5 min.	
(2) 700 °C/min; 250 °C; 5 min.	(2) 10 °C/min ; 210 °C; 3 min.	
	(3) 10 °C/min ; 250 °C; 5 min.	

5.7.2. Identificación y cuantificación de los compuestos.

La identificación de los compuestos se realiza comparando los espectros de masas obtenidos en modo Scan con la base de espectros NIST. Todos los compuestos han sido doblemente derivatizados para poder ser analizados mediante cromatografía de gases, por lo que algunos derivados presentan espectros complejos que no están recogidos en la base de datos.

En el Anexo II se recogen los espectros de masas de los derivados obtenidos al derivatizar con PFBHA y BSTFA.

La cuantificación de los compuestos se realiza en modo SIM. Los iones monitorizados están recogidos en la Tabla 4.

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 10 de 29

5.7.3. Calibrados.

La respuesta del detector de espectrometría de masas es lineal para los compuestos estudiados en los intervalos estudiados. La calibración se basa en el análisis de 6 disoluciones de calibrado por triplicado, preparadas según el apartado 5.3.3. Las disoluciones de calibrado se analizaron en las condiciones citadas en el apartado 5.7.1. La detección se realiza en modo SIM para aumentar la sensibilidad.

Para cada compuesto se representa la curva de respuesta del detector, relativo al patrón interno, frente a la masa de compuesto inyectado, a partir de la cual se deducirá la concentración de la sustancia de interés.

Las curvas de calibrado obtenidas, junto con los r^2 obtenidos en el momento de la redacción de este procedimiento se muestran en la Tabla 4.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	Edición: 0	
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Página: 11 de 29

Tabla 4: Parámetros del calibrado de los compuestos orgánicos.

Compuesto	Relación m/z	t _R (min)	Ordenada en el origen	Pendiente	Coefficiente correlación
Fenol	151	6.999	-0.018	0.021	0.98
Ac. malónico	147	10.410	-0.040	0.078	0.98
Ac. benzoico	105	11.256	-0.093	0.166	0.98
Anh. maleico	147	12.228	-0.066	0.072	0.995
Ac. succinico	147	12.413	-0.780	0.609	0.98
2,3-butanodiona 1	181	12.724	-0.047	0.114	0.98
Anh. citraconico	147	12.969	-0.778	0.497	0.992
4-etoxifenol	210	13.174	-0.144	0.137	0.98
Glicolaldehido 1	181	14.171	-0.419	0.364	0.98
Glicolaldehido 2	181	14.231	-0.675	0.423	0.98
Hidroxiacetona	181	14.497	-1.028	0.657	0.96
Ac. glioxílico	181	15.083	-1.281	1.973	0.98
Ac. adípico	147	15.338	-0.501	0.359	0.98
Ac. pirúvico	181	15.398	-0.279	1.088	0.992
Ac. norpinónico 1	157	15.994	-0.069	0.064	0.98
Ac. norpinónico 2	157	16.074	-0.209	0.187	0.98
Ac. pínico 1	171	17.442	-0.077	0.094	0.990
Ac. pínico 2	171	17.502	-0.034	0.038	0.98
Metilbenzoquinona	181	19.230	-0.042	0.307	0.96
Glioxal 1	181	21.018	-0.136	0.763	0.998
Glioxal 2	181	21.198	-1.555	2.998	0.995
Metilglioxal	181	21.724	0.817	1.904	0.998
2,3-butanodiona 2	181	22.190	0.554	0.042	0.97
Ac. pinónico	181	23.437	-0.079	0.126	0.991

El cromatograma de un patrón de 10 mg·L⁻¹ está recogido en el Anexo III.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 12 de 29

5.8. Cálculo de resultados.

La identificación cualitativa de las analitos de interés en el extracto de la muestra analizada por cromatografía de gases se basa en la comparación del tiempo de retención del mismo con el tiempo de retención promedio observado para cada analito en las disoluciones de calibración. Estos tiempos de retención promedio se han citado en el apartado 5.7.2.

La identificación cuantitativa de los analitos de interés en el extracto de la muestra se realiza a partir del área de los picos cromatográficos y las curvas de calibrado.

La masa de un analito en el filtro se proporcionará con una cifra decimal como µg de analito por filtro. La expresión matemática para calcularla es:

$$[\text{Analito}]_{(\mu\text{g}\cdot\text{filtro}^{-1})} = \left(\frac{\text{Área analito corregida} - \text{Ordenada origen}}{\text{Pendiente}} \right) \times 0.1$$

5.9. Control de calidad.

5.9.1. Límites de detección y cuantificación.

Se prepararon tres alícuotas de 100 µg·L⁻¹ siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.3.1.3 y se analizaron de acuerdo al apartado 5.7.

El cálculo de la varianza (S) y la desviación estándar (s) de las réplicas realizadas para todos los compuestos se efectuó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S^2 = \frac{1}{(n-1)} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \right)^2 \right]$$

$$s = \sqrt{S^2}$$

El cálculo del LD y LQ se llevaron a cabo de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$LD = 3 \cdot s$$

$$LQ = 10 \cdot s$$

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 13 de 29

Los resultados obtenidos están reflejados en el Anexo IV.

5.9.2. Intervalo dinámico lineal.

Es la zona del calibrado en la que la respuesta analítica es directamente proporcional a la concentración de analito. Los resultados obtenidos para todos los compuestos están recogidos en el Anexo IV.

5.9.3. Precisión.

La repetibilidad es una medida de dispersión interna y estima los errores aleatorios del método. Un estimador de la precisión es la desviación típica relativa (RSD) que se define:

$$RDS\% = \frac{S_x}{\bar{X}} \cdot 100$$

Para calcular la RDS se analizan tres alícuotas a una concentración de 100 µg·L⁻¹. Los resultados obtenidos están resumidos en el Anexo IV.

5.9.4. Interferencias.

Los anhídros se hidratan durante el procedimiento de análisis. El anhidro maleico genera el ácido 2,3-butenodioico y el anhidro citracónico genera el ácido metil 2,3-butenodioico.

5.10. Informe de resultados.

La concentración final de los analitos se debe expresar con dos cifras significativas; en µg·filtro⁻¹.

5.11. Normas de seguridad.

El personal debe estar equipado con equipos de protección individual (bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad).

Emplear los guantes de látex para proteger las manos y las gafas de seguridad para proteger los ojos de los productos químicos. Emplear guantes contra los riesgos térmicos cuando se manipulen objetos calientes. Todo el tratamiento de la muestra debe realizarse dentro de una vitrina.

Eliminar los residuos generados de acuerdo con el apartado 5.12.

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 14 de 29

5.12. Eliminación de los residuos.

Los residuos se depositan en botellas, debidamente etiquetadas, suministradas por el personal especializado del CIEMAT como residuos orgánicos tóxicos y/o peligrosos.

Los residuos generados en cada muestra analizada son: 10 mL de disolventes orgánicos, 2-3 gramos de residuo sólido de los filtros.

5.13. Responsables.

Las muestras deben llegar al laboratorio en las condiciones descritas en el apartado 5.4.

Un titulado superior, licenciado en ciencias o equivalente, responsable del cumplimiento global del procedimiento y de la gestión muestras dentro del laboratorio.

Un analista instrumental con formación de FP II o equivalente, responsable de las labores de recepción y análisis de las muestras.

6.- ARCHIVO Y CONSERVACIÓN DE LA DOCUMENTACIÓN

Este documento estará disponible en la Unidad de Cromatografía junto con los diferentes procedimientos de análisis. Asimismo estará disponible en el Gabinete de Calidad de la División de Química del CIEMAT.

7.- DOCUMENTACIÓN COMPLEMENTARIA

No procede.

8.- DOCUMENTACIÓN QUE SUSTITUYE

No procede.

9.- ÁREAS DE DISTRIBUCIÓN

Unidad de Cromatografía y Gabinete de Calidad de la División de Química del CIEMAT.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	Edición: 0	
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Página: 15 de 29

10.- ANEXOS

ANEXO I (Patrones originales)

Analito	CAS #	Pureza
Acido adípico	124-04-9	> 99.5 %
Ácido benzoico	65-85-0	99.5 %
Ácido glioxílico	298-12-4	98 % (monohidratado)
Ácido malónico	141-82-2	99 %
Ácido trans-norpinónico	473-68-7	98 %
Ácido pínico	473-73-4	98 %
Ácido cis-pinónico	473-72-3	98 %
Ácido pirúvico	127-17-3	98 %
Ácido succínico	110-15-6	> 99.5 %
Anhídrido citracónico	616-02-4	98 %
Anhídrido maleico	108-31-6	99 %
2,3-butanodiona	431-03-8	> 99.4%
4-etoxifenol	622-62-8	99 %
Fenol	108-95-2	99.5 %
Glicolaldehído	23147-58-2	Dímero cristalino
Glioxal	107-22-2	Solución acuosa al 40 %
Hidroxiacetona	116-09-6	90 %
1,4-metil benzoquinona	553-97-9	98 %
Metil glioxal	78-98-8	Solución acuosa al 40 %

ANEXO II (Espectros de masas)

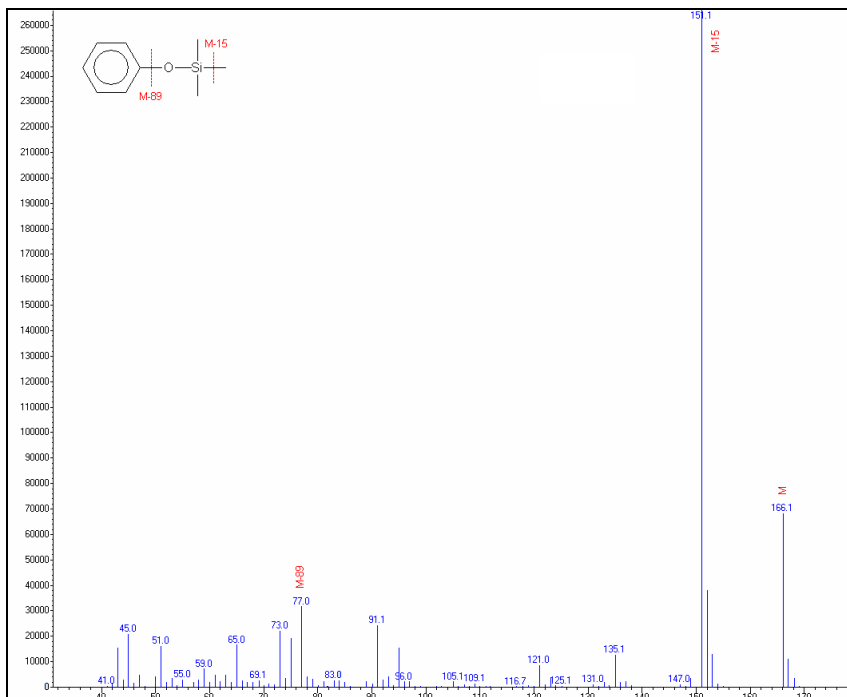


Figura I: Espectro de masas del Fenol-TMS derivado.

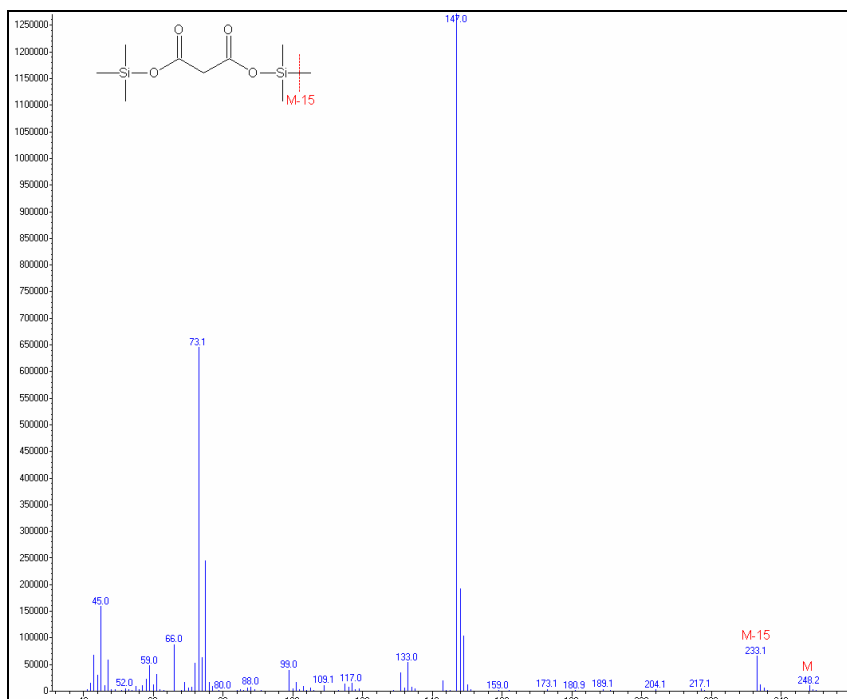


Figura II: Espectro de masas del ácido malónico-TMS derivado.

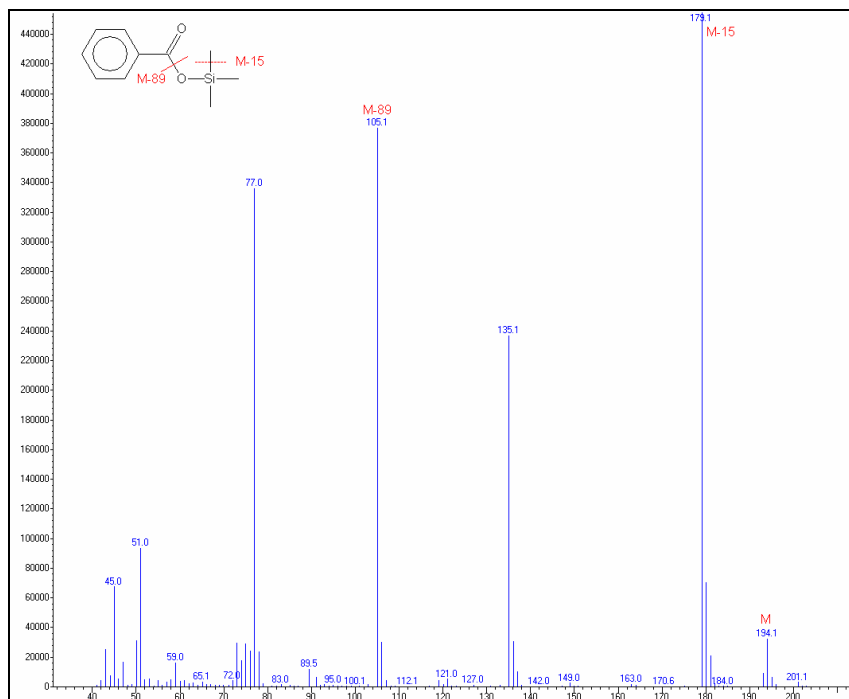


Figura III: Espectro de masas del ácido benzoico-TMS derivado.

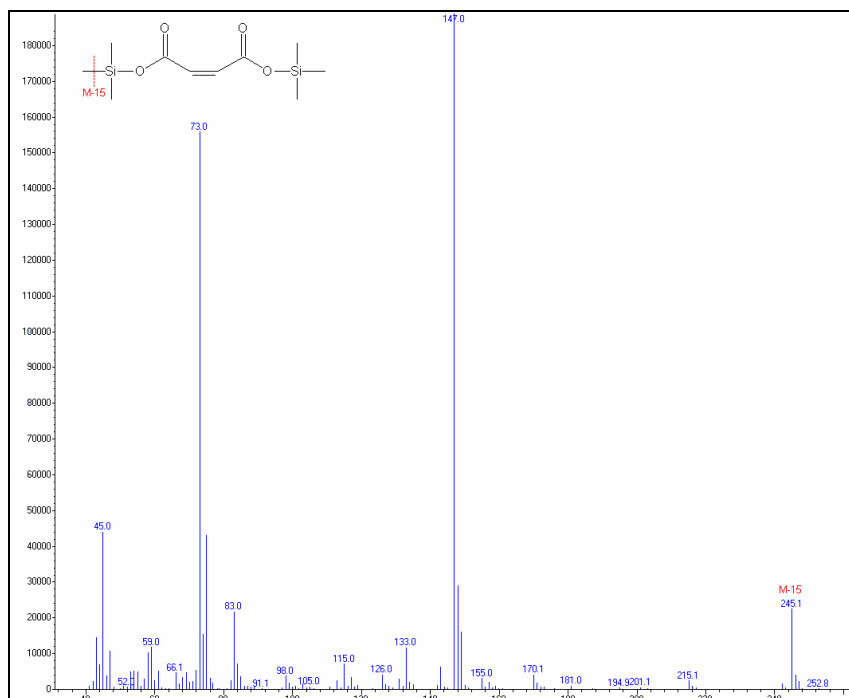


Figura IV: Espectro de masas del anhídrido maleico-TMS derivado (El anhídrido se ha hidratado y se ha formado el ácido dicarboxílico, que es el que reacciona con el BSTFA).

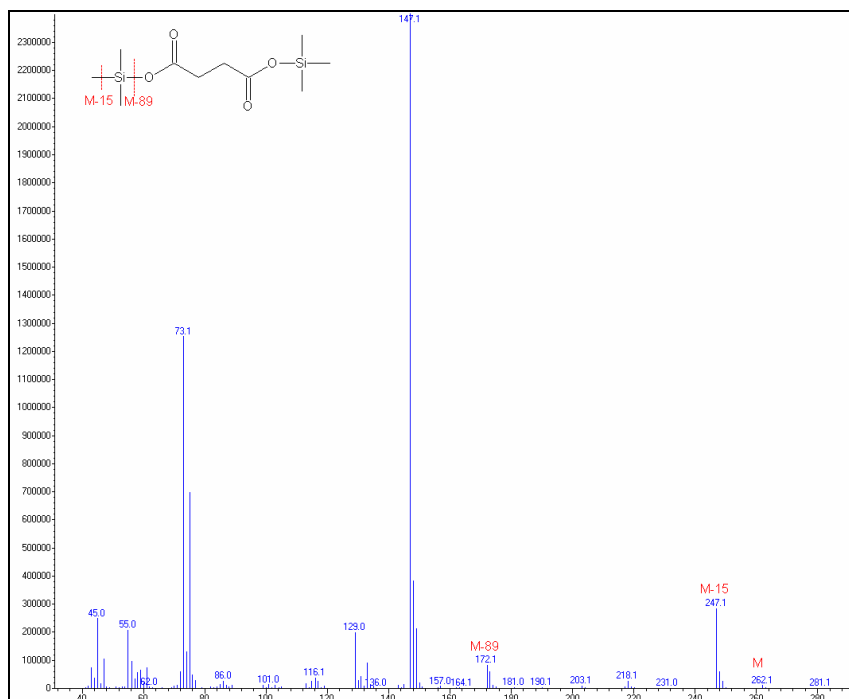


Figura V: Espectro de masas del ácido succínico-TMS derivado.

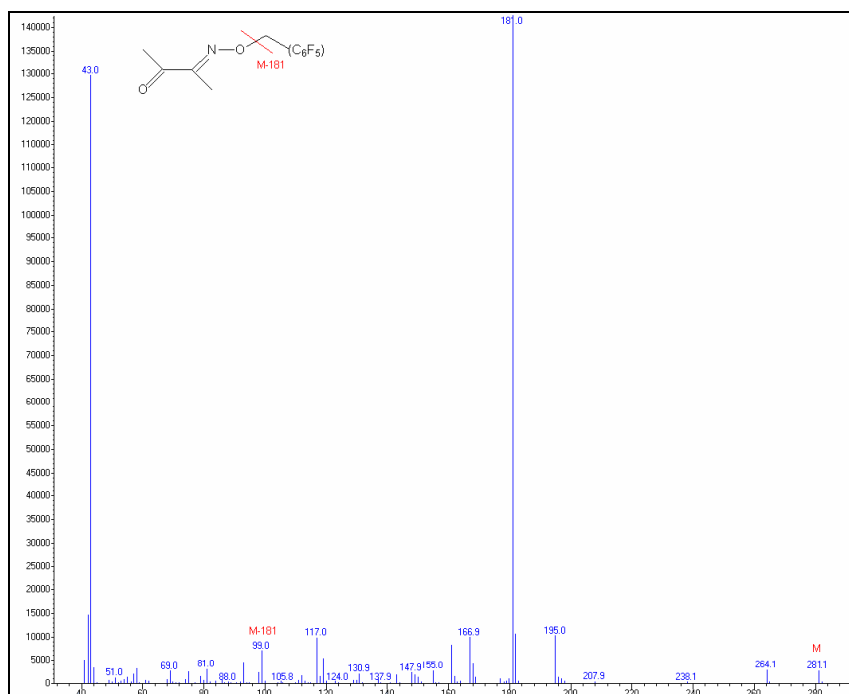


Figura VI: Espectro de masas de la butanodiona derivatizada con PFBA (mono sustituida).

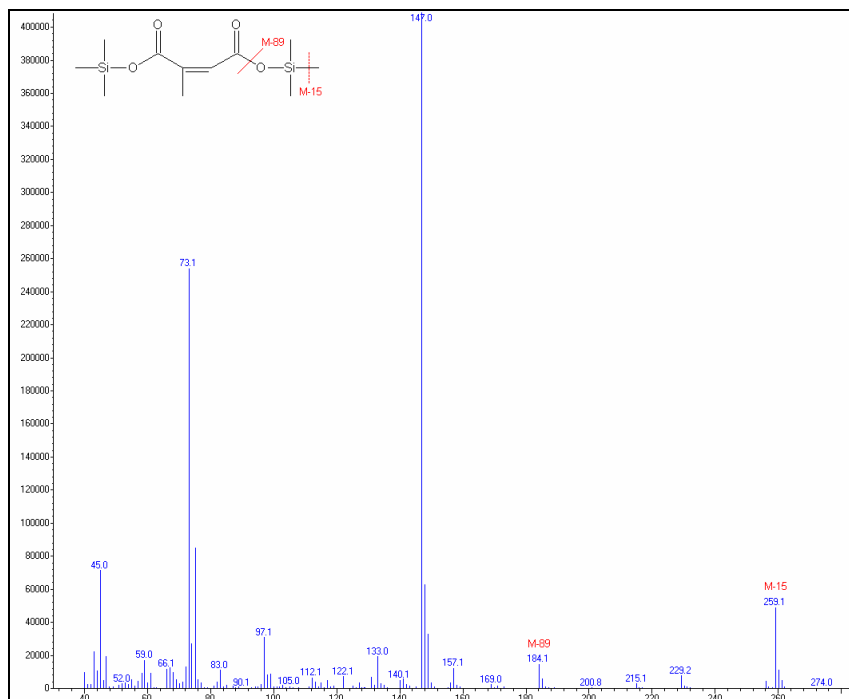


Figura VII: Espectro de masas del anhídrido citraconico-TMS derivado (El anhídrido se ha hidratado y se ha formado el ácido dicarboxílico, que es el que reacciona con el BSTFA).

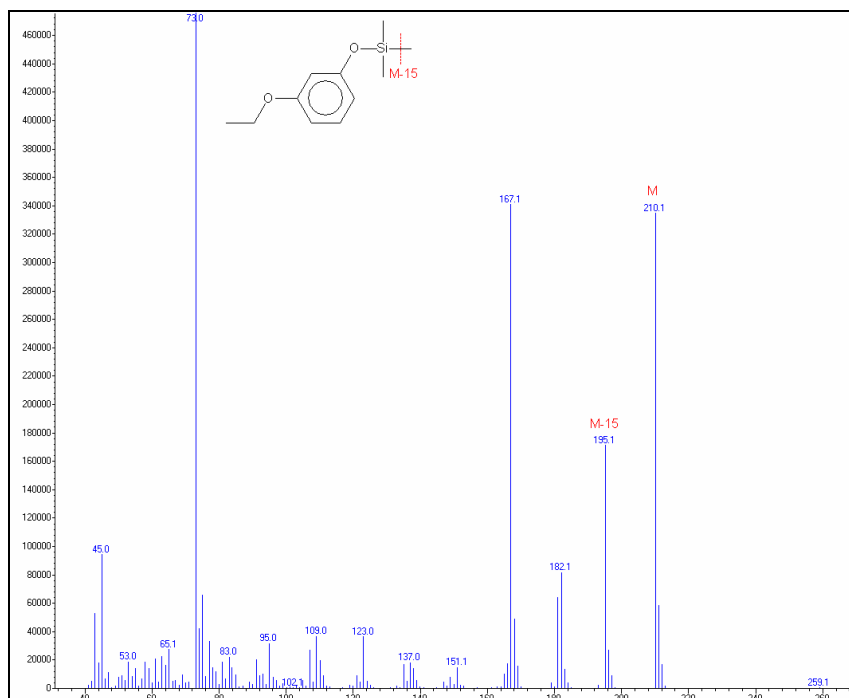


Figura VIII: Espectro de masas del 4-etoxifenol-TMS derivado.

TIPO PROCEDIMIENTO

**Determinación de compuestos orgánicos generados en
la oxidación atmosférica mediante GC/MS**

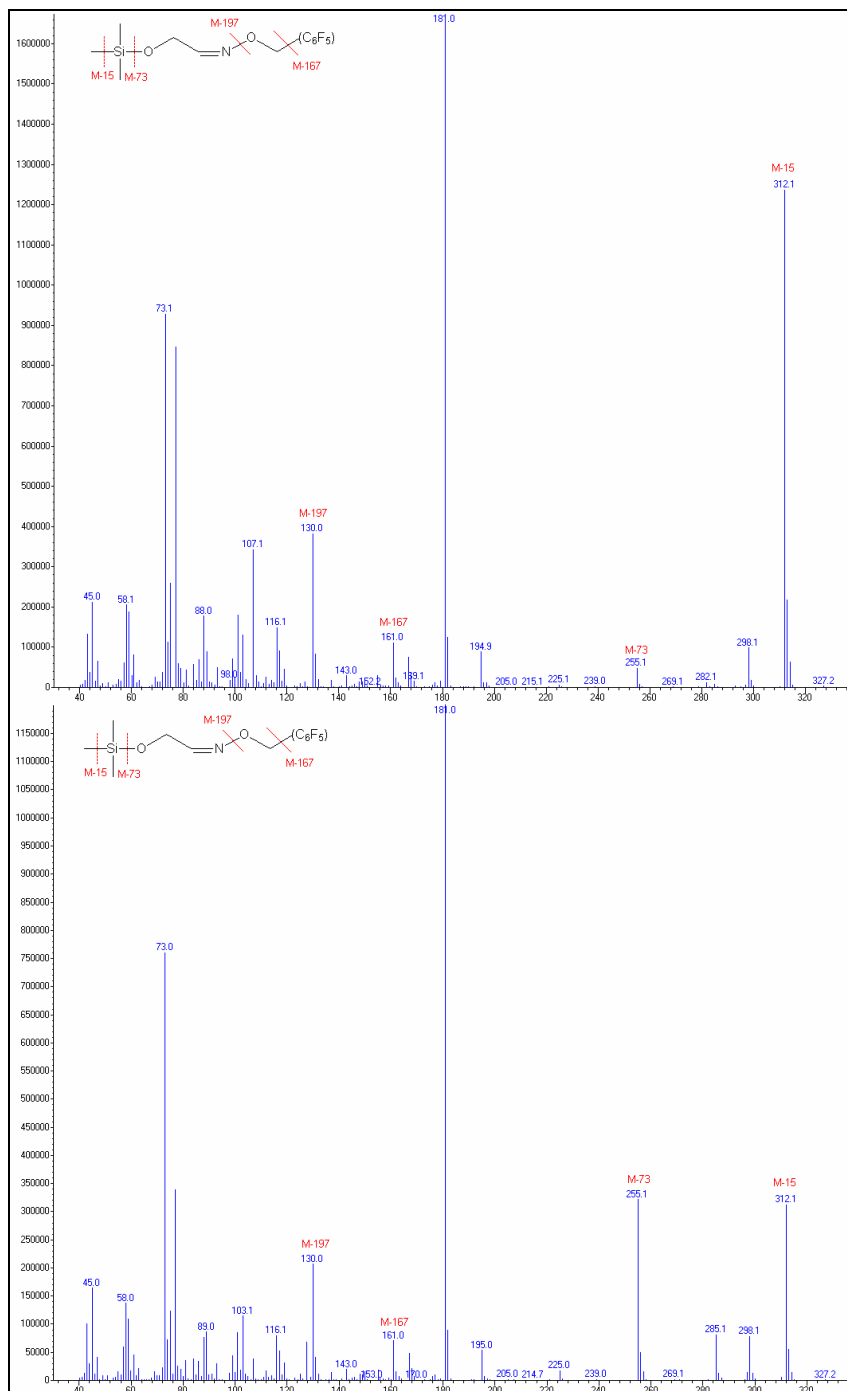


Figura IX: Espectro de masas del glicolaldehido derivatizado con BSTFA y PFBHA. Se forman dos isómeros que han mostrado señales analíticas similares.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 21 de 29

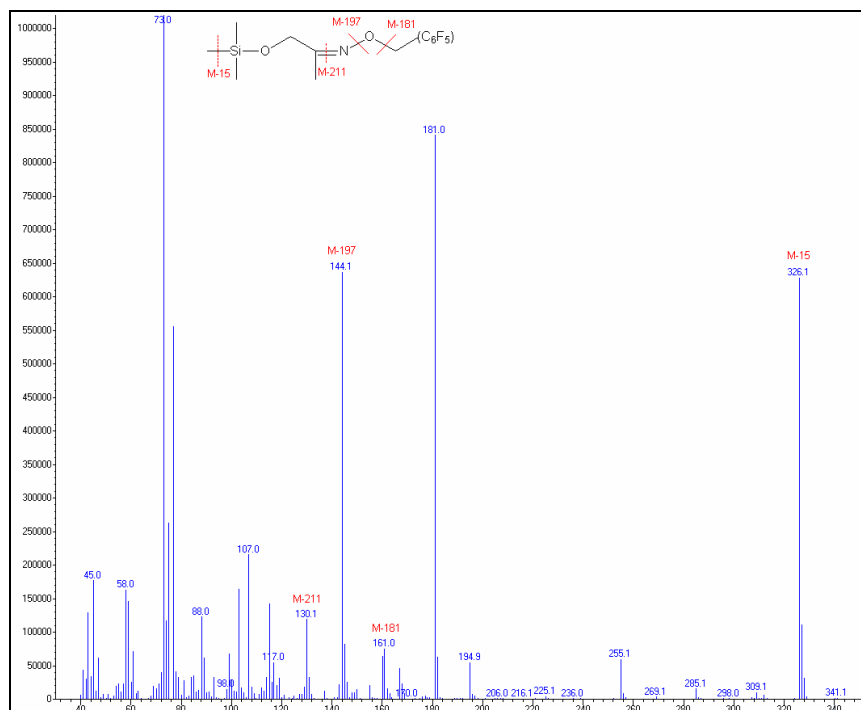


Figura X: Espectro de masas de la hidroxiacetona derivatizada con BSTFA y PFBHA.

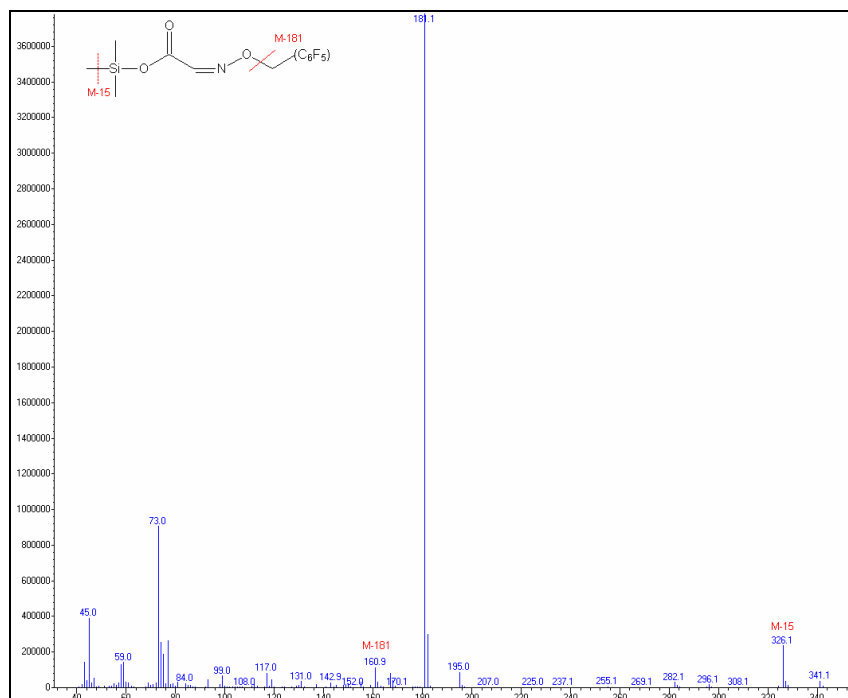


Figura XI: Espectro de masas del ácido glioxílico derivatizado con BSTFA y PFBHA.

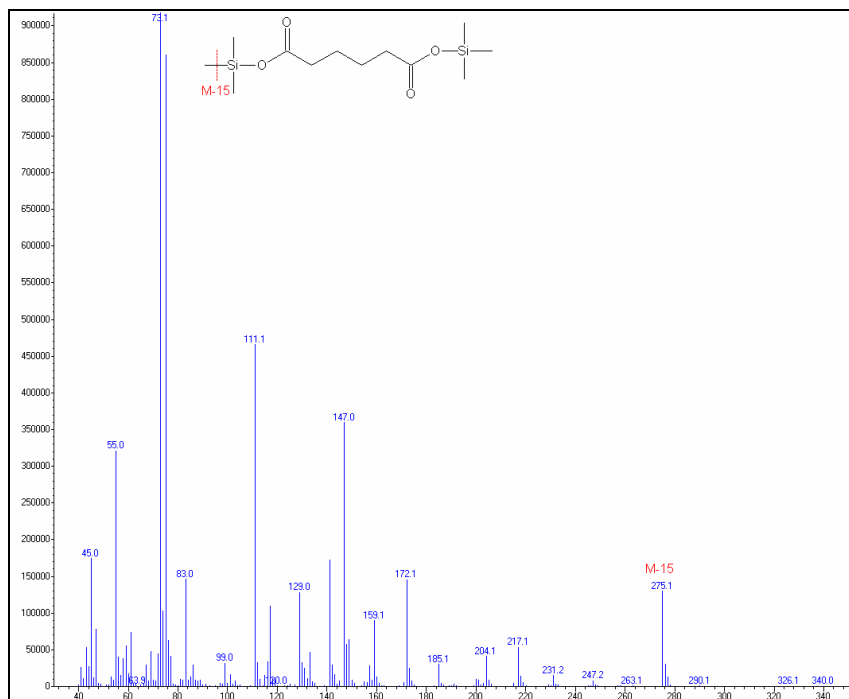


Figura XII: Espectro de masas del ácido adípico-TMS derivado.

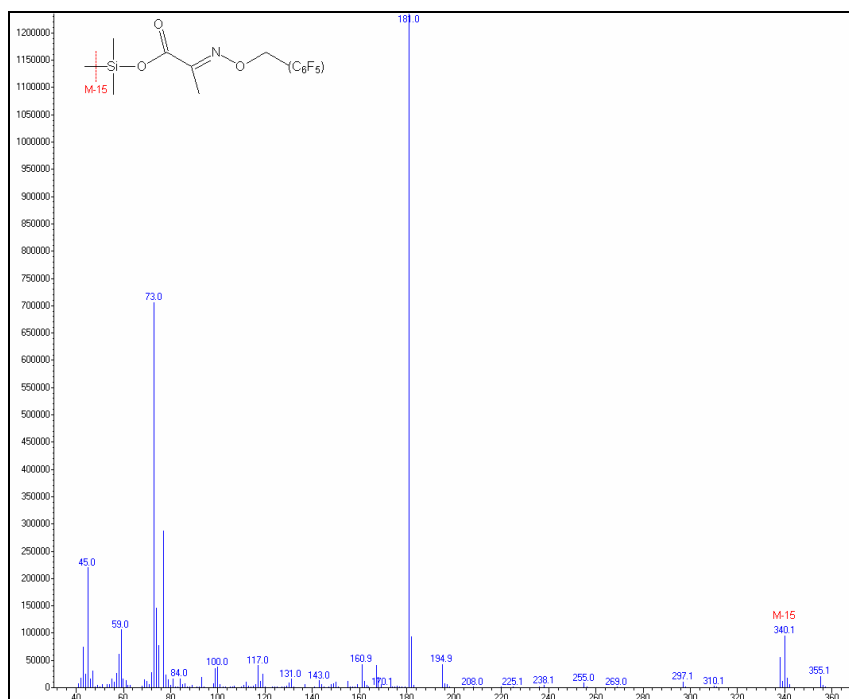


Figura XIII: Espectro de masas del ácido pirúvico derivatizado con PFBHA y BSTFA.

TIPO PROCEDIMIENTO

**Determinación de compuestos orgánicos generados en
la oxidación atmosférica mediante GC/MS**

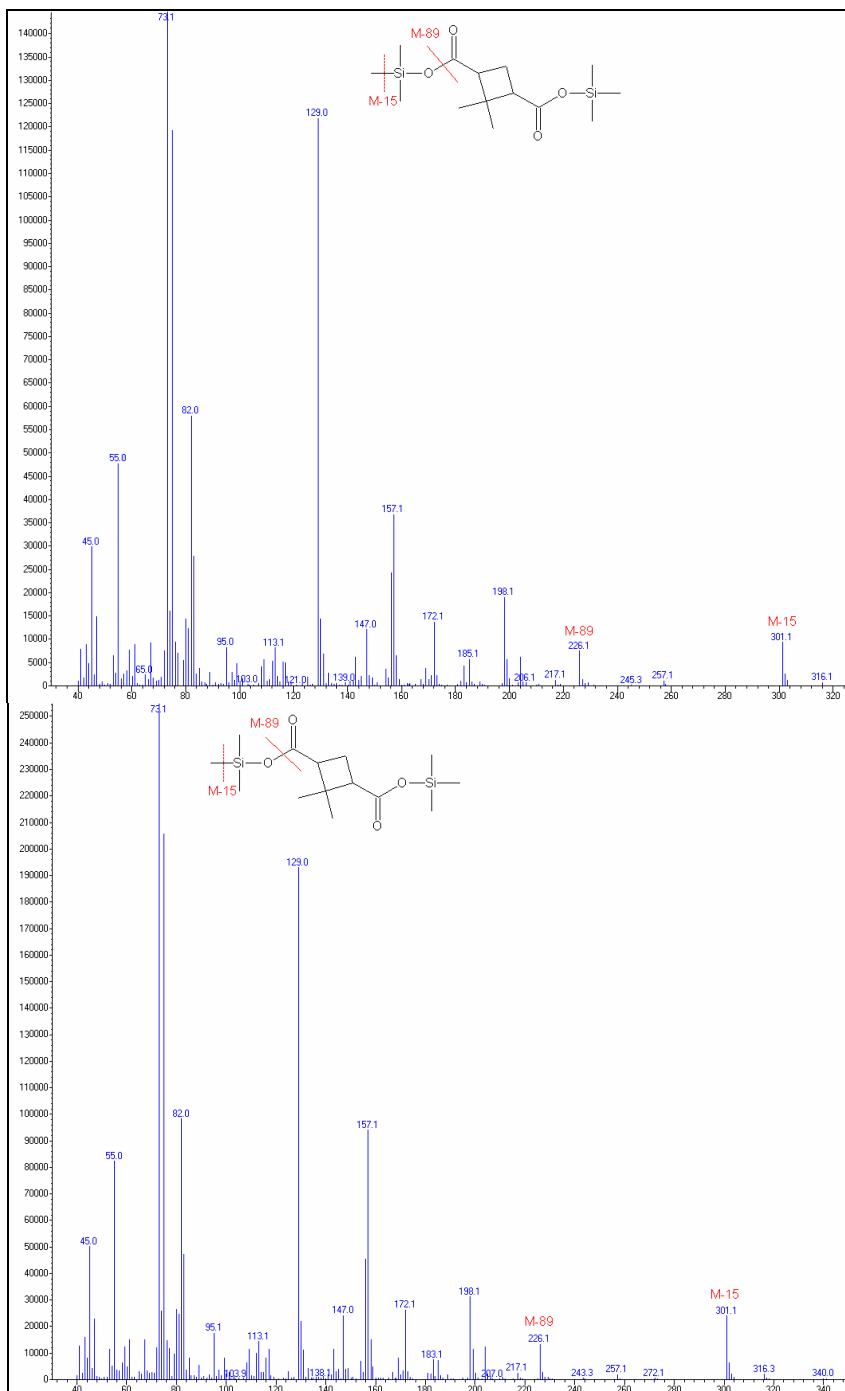


Figura XIV: Espectro de masas del ácido norpinónico-TMS derivado. Se forman dos isómeros que presentan diferente señal analítica.

TIPO PROCEDIMIENTO

**Determinación de compuestos orgánicos generados en
la oxidación atmosférica mediante GC/MS**

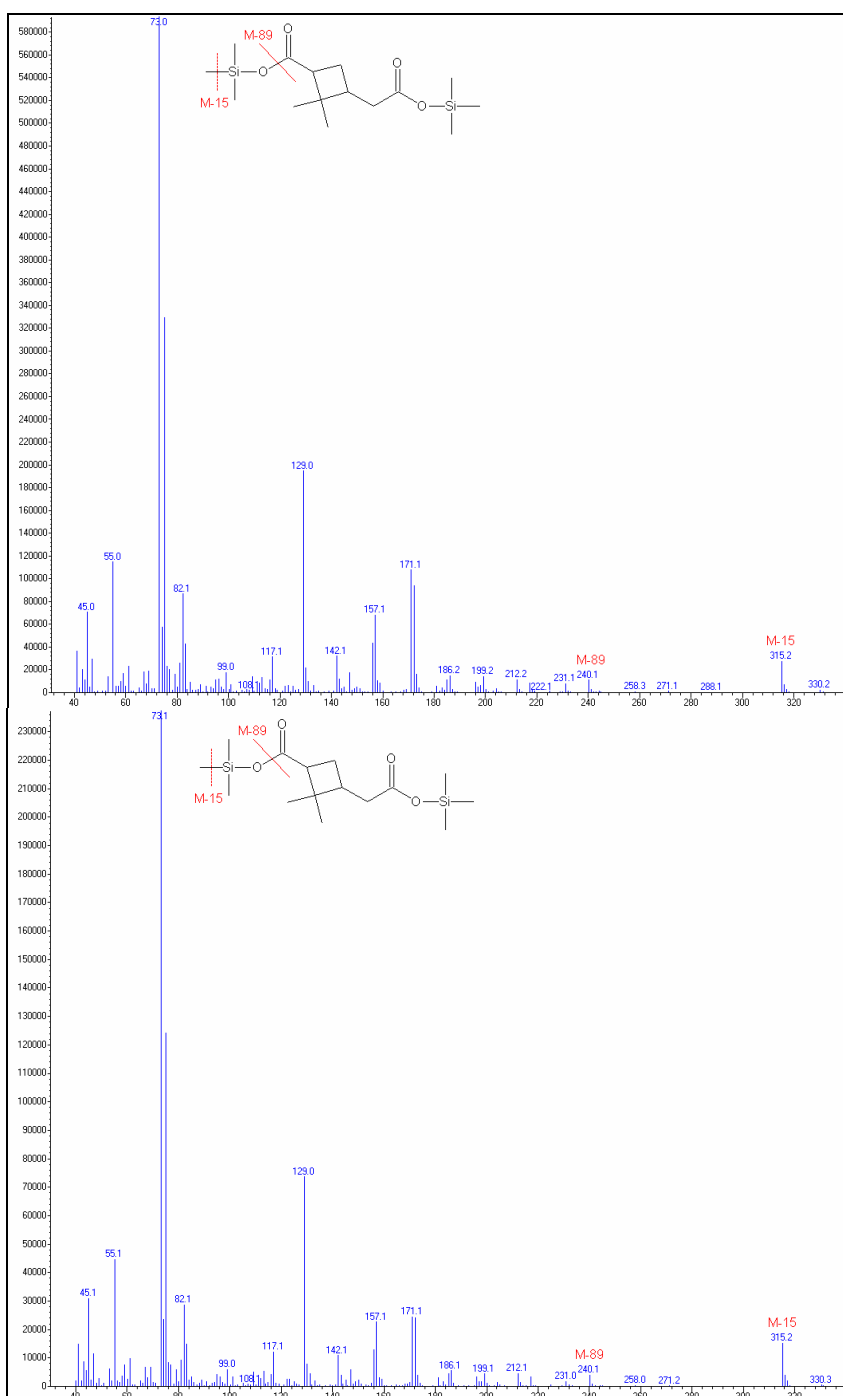



Figura XV: Espectro de masas del ácido pínico-TMS derivado. Se forman dos isómeros que presentan diferente señal analítica.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0

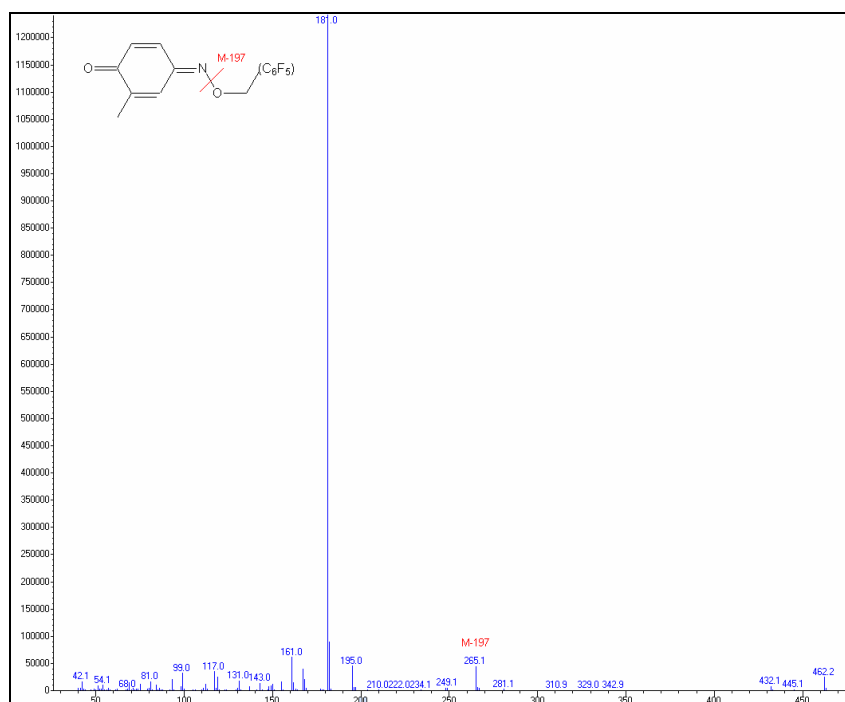


Figura XVI: Espectro de masas de la 1,4-metil benzoquinona derivatizada con PFBHA.

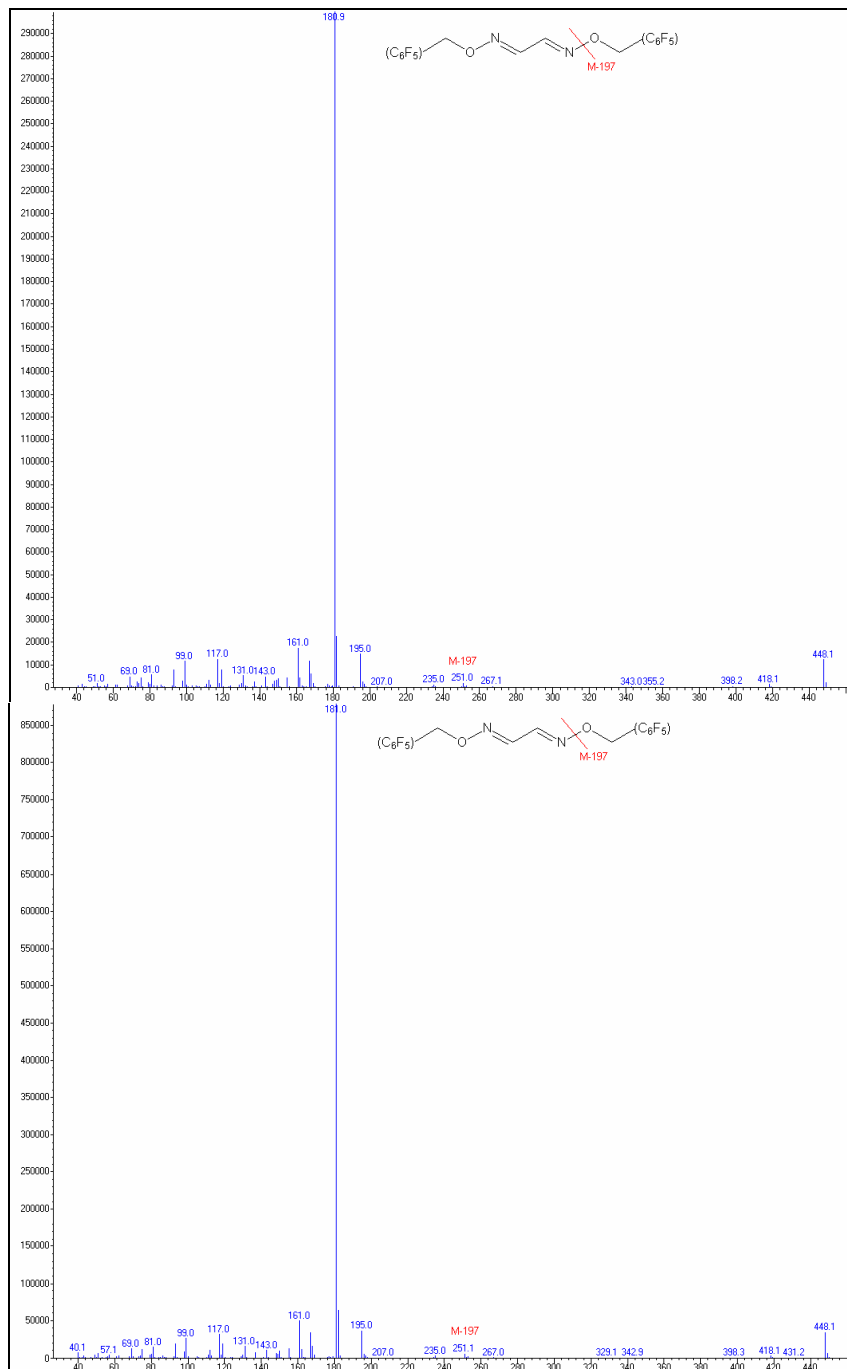



Figura XVII: Espectro de masas del glioxal derivatizado con PFBHA. Se forman dos compuestos con señales analíticas similares.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0

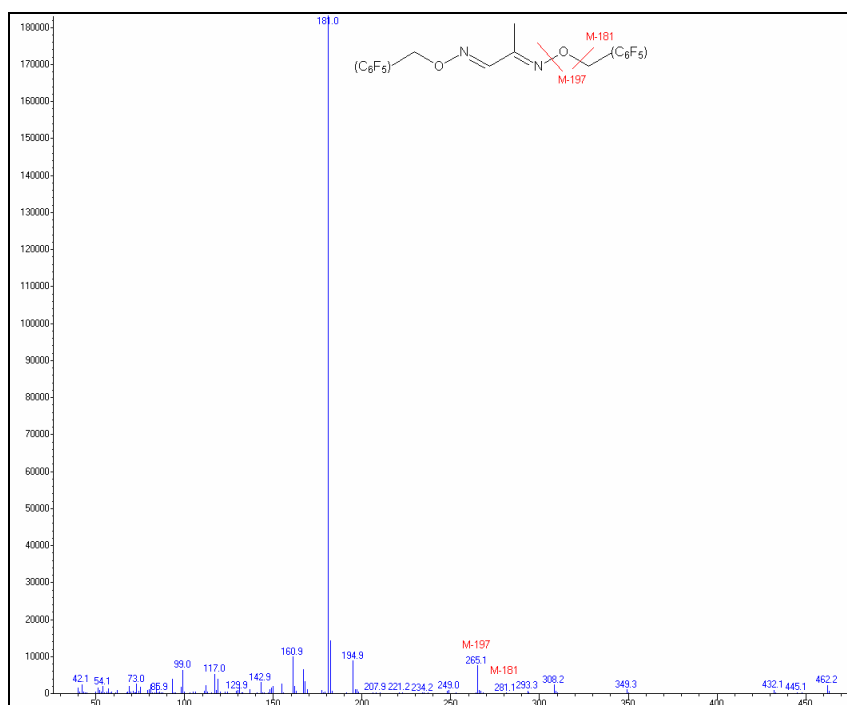


Figura XVIII: Espectro de masas del metil glioxal derivatizado con PFBHA.

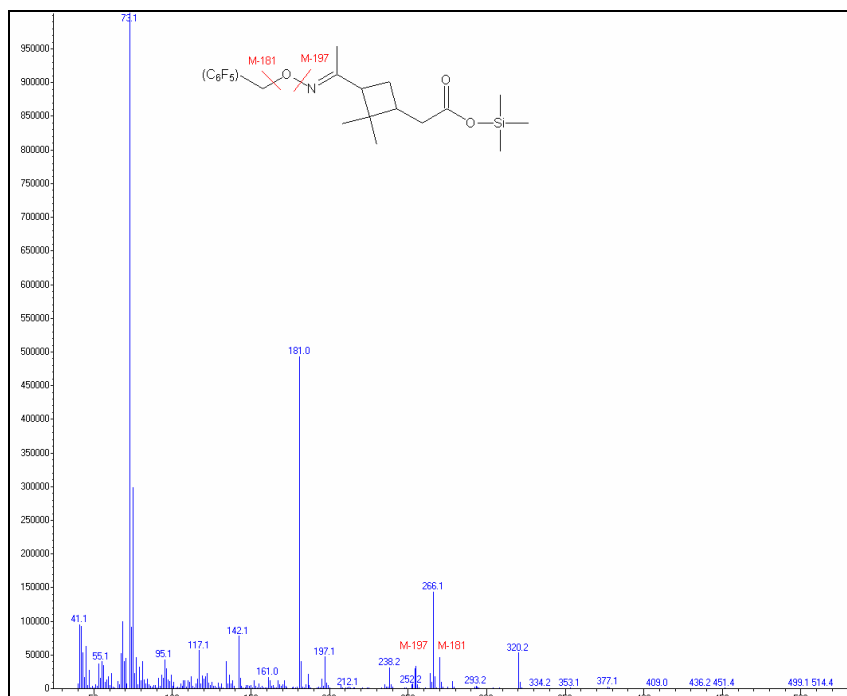
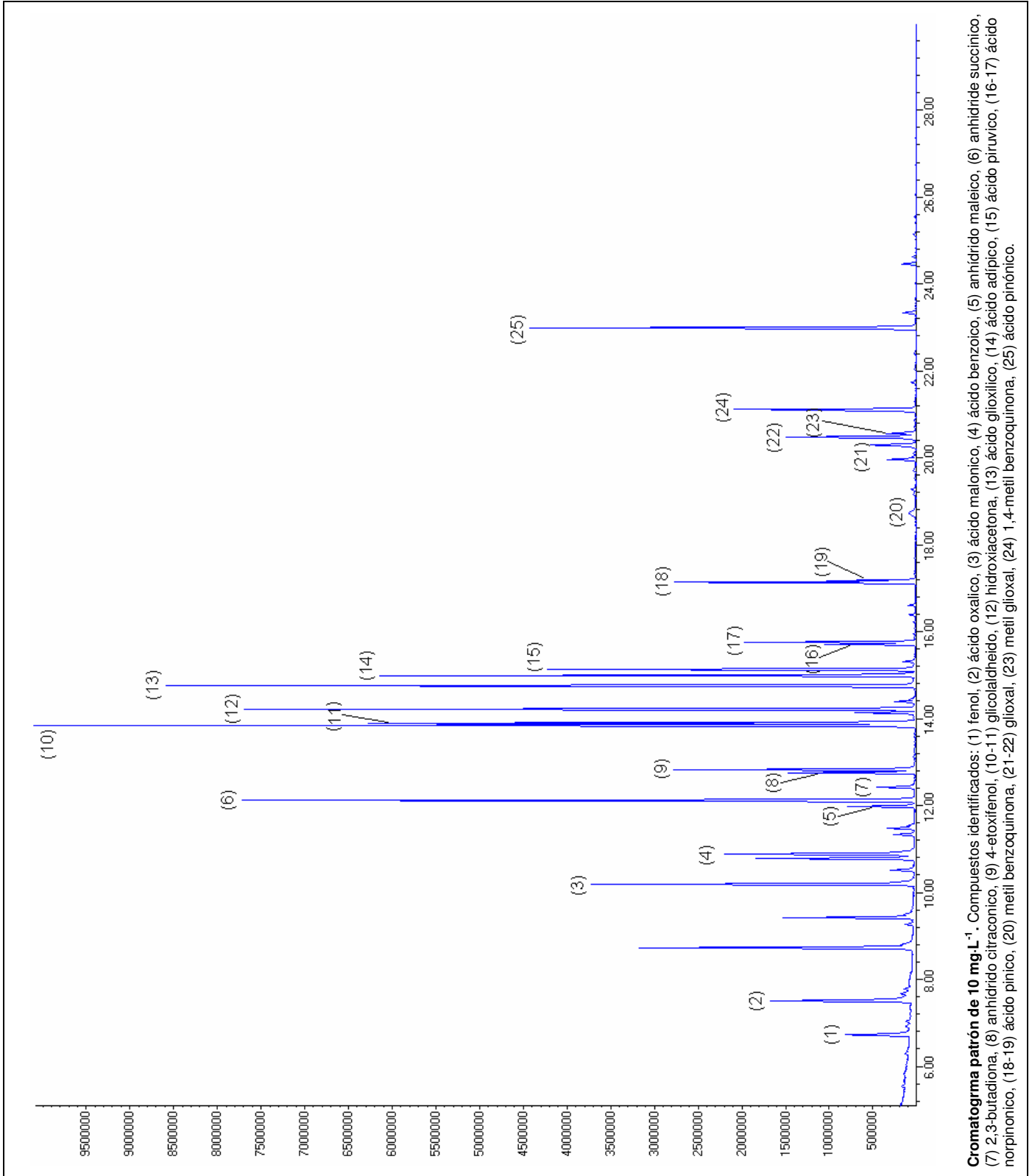


Figura XIX: Espectro de masas del ácido pinónico derivatizado con el PFBHA y el BSTFA.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0
		Página: 28 de 29

ANEXO III (Cromatograma)



 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-07
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de compuestos orgánicos generados en la oxidación atmosférica mediante GC/MS	Edición: 0

Página: 29 de 29

ANEXO IV. (Control de calidad)

Analito	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{filtro}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g}\cdot\text{filtro}^{-1}$)	Intervalo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RDS (%)
Acido adípico	0.14	0.47	0.12 – 24.04	10 %
Ácido benzoico	0.11	0.38	0.10 – 20.48	12 %
Ácido glioxílico	0.07	0.24	0.11 – 21.60	3 %
Ácido malónico	0.08	0.28	0.09 – 18.96	39 %
Ácido trans-norpinónico	0.12	0.38 - 0.39	0.11 – 21.44	9 – 10 %
Ácido pínico	0.09 – 0.11	0.31 - 0.36	0.10 – 19.48	7 – 8 %
Ácido cis-pinónico	0.09	0.28	0.10 – 19.68	21 %
Ácido pirúvico	0.03	0.11	0.10 – 29.40	1 %
Ácido succínico	0.13	0.44	0.11 – 22.52	18 %
Anhídrido citracónico	0.20	0.65	1.03 – 30.78	8 %
Anhídrido maleico	0.10	0.34	1.26 – 37.86	35 %
2,3-butanodiona	0.08 – 0.12	0.25 – 0.41	0.09 – 18.00	11 – 15 %
4-etoxifenol	0.11	0.38	0.10 – 19.44	26 %
Fenol	0.10	0.34	0.09 – 18.84	8 %
Glicolaldehído	0.12 -0.16	0.40 – 0.53	0.10 – 20.00	3 – 5 %
Glioxal	0.04 – 0.07	0.12 – 0.023	0.11 – 22.00	4 – 7 %
Hidroxiacetona	0.16	0.55	0.10 – 28.68	7 %
1,4-metil benzoquinona	0.01	0.05	0.10 – 20.68	21 %
Metil glioxal	0.01	0.03	0.12 – 23.96	17 %