

COMBINACIÓN DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE POR MICROONDAS (MASE) Y MICROEXTRACCIÓN CON BARRAS ADSORVENTES (SBSE) PARA ANÁLISIS POR GC-MS SIMULTÁNEO DE PLAGUICIDAS, PAHs Y PCBs EN SUELOS

Laboratorio de Vigilancia y Control de la Contaminación de Motril (EGMASA)
Consejería de Medio Ambiente (Junta de Andalucía)



ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS, PAHs Y PCBs EN SUELOS

Los requerimientos de análisis de suelos (Real Decreto 9/2005) incluyen una gran variedad de compuestos y familias (VOCs, PAHs, PCBs, plaguicidas, fenoles...). La automatización y miniaturización de los métodos de análisis son características muy deseables e interesantes. Esta estrategia puede analizar plaguicidas apolares, PAHs y PCBs hasta 0.01 mg/kg. Otros compuestos no incluidos en ésta legislación, pueden ser analizados con éste método multiresiduos.

PROCEDIMIENTO:

- Pesar 1 g de muestra de suelo / sedimento + 1 g Na₂SO₄ anhidro
- Adición de patrón sustituto Pireno D10
- Adición de 50 ml de acetona:hexano (25:75)
- Introducir en baño ultrasónicos durante 5 minutos
- Extracción en Microondas (10 minutos a 120°C con 100% velocidad de agitación)
- Enfriar el recipiente y filtrar
- Reducción de disolvente a 1 ml (TurboVap 30°C con corriente N₂)
- Cambio de disolvente (5 ml de AcN)
- Reducción de disolvente a 1 ml de AcN
- (El disolvente final es AcN, miscible con agua, obligatorio para SBSE)
- Limpieza con cobre activo para eliminar azufre
- 250 µl de extracto limpio en 100 ml de agua MilliQ
- Extracción SBSE (12 h, 900 r.p.m.) y GCMS

VENTAJAS DE MASE-SBSE-GC-MS:

- Proceso de extracción (MASE y SBSE) automatizado
- La dilución disminuye la cantidad de interferencias desde el suelo
- La elevada sensibilidad de SBSE compensa la dilución realizada
- Se obtienen fácilmente concentraciones de 0.01 mg/kg
- Concentraciones elevadas pueden ser determinadas diluyendo los extractos

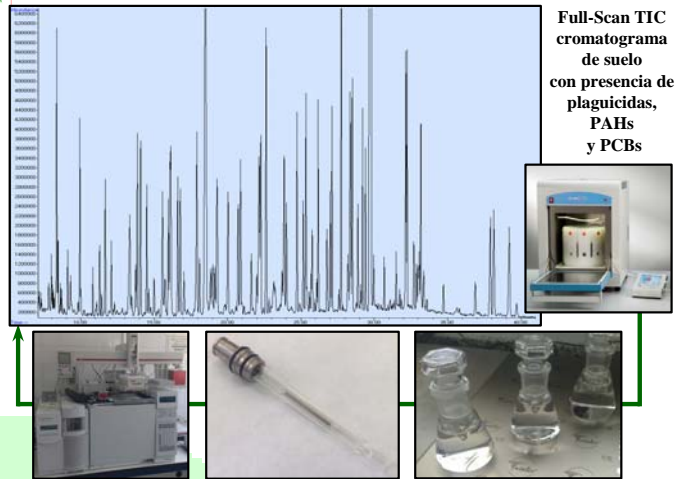
Resultados de muestras de sedimentos fluviales

Compounds	Concentration (mg/kg)	CALIBRATION		VALIDATION LEVEL: 0.01 mg/kg		CRM soil	
		R ²	RMSE (% CV %)	Recovery %	RSD % (n=11)	RMSE (mg/kg)	Recovery (%)
PCBs							
PCB 31+PCB 28	0.01	0.9993	2	75	5	0.182	0.178
PCB 52	0.01	0.9998	2	85	7	-	-
PCB 101	0.01	0.9997	1	84	7	-	-
PCB 118	0.01	0.9996	2	87	8	0.344	0.262
PCB 153	0.01	0.9995	2	76	15	0.318	0.246
PCB 180	0.01	0.9996	2	85	10	0.357	0.334
PCB 209	0.01	0.9996	3	90	7	0.345	0.354
PCB 210	0.01	0.9994	8	82	7	0.340	0.270
PCB 211	0.01	0.9997	1	83	7	-	-
PCB 212	0.01	0.9984	10	103	7	0.394	0.394
PCB 213	0.01	0.9995	16	60	15	0.333	0.334
PCB 214	0.01	0.9994	14	85	7	0.416	0.372
PCB 215	0.01	0.9979	10	101	16	0.553	0.619
PCB 216	0.01	0.9987	2	87	7	0.417	0.439
PCB 217	0.01	0.9982	10	88	10	0.446	0.434
PCB 218	0.01	0.9993	8	92	8	0.544	0.530
PCB 219	0.01	0.9998	2	80	3	0.365	0.283
PCB 220	0.01	0.9999	2	95	2	0.410	0.078
PCB 221	0.01	0.9984	6	84	6	0.396	0.348
PCB 222	0.01	0.9998	2	99	3	0.220	0.780
PCB 223	0.01	0.9996	4	99	3	3.490	3.635
PCB 224	0.01	0.9996	4	107	15	6.900	7.287
PCB 225	0.01	0.9982	5	90	8	1.080	1.204
PCB 226	0.01	0.9997	3	98	10	2.200	10.080
PCB 227	0.01	0.9975	12	84	4	0.626	0.530
PCB 228	0.01	0.9986	7	86	7	-	-
PCB 229	0.01	0.9997	3	94	8	7.430	7.040
PCB 230	0.01	0.9999	3	82	2	-	-
PCB 231	0.01	0.9999	1	80	3	-	-
PCB 232	0.01	0.9996	2	82	4	-	-
PCB 233	0.01	0.9994	3	86	3	-	-
PCB 234	0.01	0.9991	7	85	3	-	-
PCB 235	0.01	0.9993	7	86	3	-	-
PCB 236	0.01	0.9993	7	85	3	-	-
PCB 237	0.01	0.9975	12	75	7	-	-

Otros analitos (no requeridos por la legislación) con resultados satisfactorios:

PAHs: Acenaphthylene, Benzo[g,h,i]perylene, Phenanthrene.

Pesticides: Chlorfenvinphos, Cypermethrin, Fenitrothion, Isodrin, Heptachlor, o,p'-DDT, Oxyfluorfen, Pentachloroaniline, Tetradifon, Methoxychlor.



Full-Scan TIC cromatograma de suelo con presencia de plaguicidas, PAHs y PCBs

CROMATOGRAFÍA EN LVCC MOTRIL

MÉTODOS DESARROLLADOS:

- SBSE-GC-MS:**
- Aguas naturales y residuales:
- Plaguicidas, PAHs y PCBs
- Triazinas
- VOCs de baja concentración



MASE-SBSE-GC-MS:

- Suelos / sedimentos:
- Plaguicidas, PAHs y PCBs

HS-GC-MS:

- Aguas naturales, marinas y residuales:
- VOCs hasta 5 µg/L



EN DESARROLLO:

MASE-SBSE-GC-MS:

- Suelos:
- Triazinas
- Fenoles

HS-GC-MS:

- Suelos / Sedimentos:
- VOCs

TD-GC-MS:

- Aire:
- BTEX

Limites de cuantificación de analitos SBSE-GC-MS en agua natural (aguas residuales diez veces mas)

Compound	LoQ (µg/L)	Compound	LoQ (µg/L)	Compound	LoQ (µg/L)	Compound	LoQ (µg/L)
PCB 31+PCB 28	0.020	Malathion	0.010	Tetradifon	0.010	Heptachlorobutadiene	0.010
PCB 52	0.010	Metolachlor	0.010	Azinphos ethyl	0.010	Pentachlorobenzene	0.005
PCB 101	0.010	Chlorpirifos	0.010	Cipermetrin	0.010	Hexachlorobenzene	0.005
PCB 118	0.010	Parathion	0.010	Chlordane trans	0.010	Acenaphthylene	0.010
PCB 153	0.010	Heptachlor epoxide	0.010	Chlordane cis	0.010	Acenaphthene	0.010
PCB 138	0.010	Chlorfenvinphos	0.010	Isodrin	0.010	Fluorene	0.010
PCB 180	0.010	Procymidone	0.010	Imazail	0.010	Phenanthrene	0.010
Molinate	0.010	Endosulfan (alpha)	0.010	Sirazine	0.010	Anthracene	0.010
Trifluralin	0.010	Dieldrin	0.010	Atrazine	0.010	Fluoranthene	0.010
Lindane	0.002	p,p'-DDE	0.005	Propazine	0.010	Pyrene	0.010
Diazinon	0.010	Quiflufen	0.010	Tertbutylazine	0.010	Benzo(a)anthracene	0.010
Pentachloroaniline	0.010	Endrin	0.010	Propizamide	0.010	Crysene	0.010
Chlorpyrifos methyl	0.010	Endosulfan (beta)	0.010	Simetryn	0.010	Benzo(b)fluoranthene	0.010
Parathion methyl	0.010	p,p'-DDD	0.005	Terbutryn	0.010	Benzo(k)fluoranthene	0.010
Heptachlor	0.010	p,p'-DDT	0.005	1,3,5 Trichlorobenzene	0.004	Benzo(a)pyrene	0.010
Alachlor	0.010	Endosulfan sulfate	0.010	1,2,4 Trichlorobenzene	0.004	Indene(1,2,3-cd)pyrene	0.010
Fenitrothion	0.010	p,p'-DDT	0.005	Naphthalene	0.010	Dibenzo(a,h)anthracene	0.010
Aldrin	0.010	Metoxychlor	0.010	1,2,3 Trichlorobenzene	0.004	Benzo(g,h,i)perylene	0.010

FUTUROS TRABAJOS:

Muestras biológicas:

- LC-MS:**
- Plaguicidas polares y metabolitos
- Cumarines
- Inandionas

- GC-MS:**
- Plaguicidas, PAHs y PCBs
- VOCs

Aguas naturales, marinas y residuales:

LC-MS:

- Plaguicidas polares (incluido suelos)
- Fenoles (incluido suelos)

GC-MS:

- Ftalatos
- Organoestánicos