

DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS VOLÀTILS DE SOFRE EN MOSTRES D'AIRE MITJANÇANT DESORCIÓ TÈRMICA I CROMATOGRÀFIA DE GASOS – ESPECTROMETRIA DE MASSES



Regina Vallespí Alcón

Màster Tècniques Cromatogràfiques Aplicades

Treball Fi de Màster

Supervisat per : Dolors Martínez

2020 – 2021

Índex :

Resum	2
Objectiu	3
1. Introducció.....	4
1.1 Desorció tèrmica	6
2. Part experimental.....	9
2.1 Reactius i material utilitzats.....	9
2.2 Calibratge : Introducció dels estàndards als tubs adsorbents.....	10
2.3 Desorció tèrmica	11
2.4 Separació cromatogràfica.....	12
3. Resultats i discussió.....	13
3.1 Identificació dels compostos.....	13
3.2 Estabilitat dels compostos.....	15
3.3 Paràmetres de qualitat.....	16
Conclusions	19
Bibliografia.....	20

Resum

El següent treball ha estat realitzat al laboratori de l'Empresa Municipal Mixta d'aigües de Tarragona (EMATSA). Aquesta empresa es dedica a la millora permanent de la qualitat del servei d'aigua a poblacions, com ara, Tarragona, La Canonja, Els Pallaresos i El Catllar. EMATSA garanteix el subministrament d'aigua de màxima qualitat amb el mínim impacte ambiental. A més, és una de les empreses que pertany al Cicle Integrat de l'aigua que, per tant, treballa tant en la potabilització de l'aigua, com en la seva distribució i el tractament d'aigües residuals. El control d'olors és una part important dins del tractament d'aigües residuals, aquestes poden ser generades per diferents tipus de compostos, entre els quals es troben els tioèters.

En aquest treball es vol desenvolupar un mètode per a la determinació de tres compostos orgànics de sofre volàtils (VOSCs). La necessitat d'estudiar aquests compostos és degut als efectes nocius que aquests poden tenir en la salut de les persones. La metodologia per a determinar aquests compostos consisteix en realitzar la presa de mostra mitjançant tubs d'adsorció recoberts amb carbó, els quals s'analitzen mitjançant la desorció tèrmica (TD) i la cromatografia de gasos acoblada a un espectròmetre de masses (GC-MS).

Tota la part experimental realitzada al llarg del treball s'ha dut a terme amb patrons dels compostos d'interès i, malauradament, no hi ha una part amb mostres reals.

Objectiu

L'objectiu principal d'aquest treball és desenvolupar i validar un mètode analític que permeti l'anàlisi de compostos volàtils de sofre presents a les atmosferes properes a les depuradores d'aigües residuals. L'anàlisi es realitzarà mitjançant la desorció tèrmica i la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses.

1. Introducció

En els últims anys, l'interès per la determinació de compostos orgànics volàtils de sofre presents a l'atmosfera ha augmentat.¹ Aquest fet és degut als efectes que poden tenir els VOSCs en el medi ambient i en la salut de les persones ja que quan es troben en concentracions altes poden presentar una possible intoxicació a la població exposada, incloent danys en el sistema respiratori.²

Les emissions d'olors són una preocupació important per les plantes de tractament d'aigües residuals degut a la naturalesa irritant que presenten.³ Els gasos són mesclades complexes abocades directament o bé, són subproductes de reaccions bioquímiques que es produeixen en condicions anaeròbiques i micro-anaeròbiques durant el procés de transport d'aigües residuals.⁴ Les emissions, principalment, estan formades per compostos químics volàtils. Alguns d'aquests compostos són els tioèters, els quals tenen una contribució rellevant ja que produeixen una olor molt desagradable perceptible per als humans.⁵ Els tioèters, són molècules orgàniques formades per carboni, hidrogen i sofre (R_1-S-R_2).⁶ Les olors d'aquests compostos apareixen degut a la conversió del sulfat a través de la reducció microbiana durant els processos de transport d'aigües residuals o bé com a conseqüència de la degradació de la matèria orgànica.⁷

Els tioèters s'associen amb olors desagradables i penetrants, les quals són perceptibles per l'olfacte humà a concentracions baixes generant una molèstia olfactiva.⁸ Aquests compostos acostumen a trobar-se a concentracions del nivell de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.⁹ Quan els valors d'aquests compostos es troben entre 0 i 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no hi ha efectes sobre la salut humana, de 6 a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ l'olor que es percep és molt suau, de 11 a 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ l'olor és més forta, de 28 a 999 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ l'olor que noten les persones és molt forta i per últim, una concentració superior a 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pot produir efectes perjudicials per a la salut de les persones.¹⁰

A la taula 1 es mostren les propietats dels compostos d'estudi, el sulfur de dimetil (DMS), el sulfur de dietil (DES) i el disulfur de dimetil (DMDS). Els tioèters escollits han estat aquets tres degut a que tenen un paper important en la química atmosfèrica i són els tres contaminants orgànics de sofre més comuns en l'aire.¹¹⁻¹²

Taula 1. Propietats específiques dels tioèters objecte d'estudi¹³

Compost	Fórmula molecular	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)
DMS	C ₂ H ₆ S	38	- 98.3	0.85
DES	C ₄ H ₁₀ S	93	- 103.9	0.84
DMDS	C ₂ H ₆ S ₂	110	- 85.0	1.06

La complexitat d'aquestes emissions, els baixos llindars d'olors, l'ampli interval de concentracions i les possibles pèrdues dels compostos d'interès després del mostreig i fins que s'analitzen, apunten a la necessitat de mètodes molt sensibles i a la necessitat de disposar d'un mètode analític fiable i eficaç per caracteritzar i quantificar els compostos volàtils causants de les olors. Els nivells de concentració presents a l'aire estan influïts per la dispersió d'emissió a l'atmosfera, on la velocitat del vent contribueix significativament a la dispersió de les olors.¹⁴⁻¹⁵

Els VOSCs són compostos difícils d'analitzar, ja que són termolàbils (inestables amb la temperatures), sobretot quan entren en contacte amb metalls i a més, presenten una naturalesa altament reactiva i per tant, pot haver-hi pèrdua de mostra durant les diferents etapes de l'anàlisi.⁸ També és freqüent que els compostos es trobin en matrius complexes, les quals poden tenir problemes d'interferències, altrament conegut com efecte matriu.¹⁶ Tot i els grans esforços dedicats a la millora tecnològica, l'aplicació dels diferents mètodes en mostres ambientals, presenten problemes com ara la sensibilitat, les substàncies interferents, la complexitat del procediment i l'escassa reproductibilitat. D'entre aquests, la sensibilitat acostuma a ser el problema més greu, donada la baixa concentració en la majoria de mostres ambientals.¹⁻¹⁷

La majoria de compostos orgànics de sofre relacionats amb aigües residuals estan presents a concentracions traça, pel que és necessària una etapa de pre-concentració per aconseguir la sensibilitat dels instruments.⁷ Un cop s'ha realitzat la presa de mostra amb els tubs adsorbents mitjançant un mostreig actiu o passiu, la desorció tèrmica és una tècnica ideal per a l'anàlisi de mostres en fase gas que es troben a nivells traça, ja que permet la pre-concentració dels gasos i proporciona la transferència/injecció eficient al sistema analític GC(MS).¹⁸⁻¹⁹ S'utilitza aquesta tècnica generalment degut al seu cost reduït i a la seva compatibilitat amb diverses estratègies de mostreig, tot i que també presenta limitacions.¹⁰ La cromatografia de gasos és la tècnica més factible, freqüentment utilitzada i àmpliament acceptada per a l'anàlisi de compostos de sofre a l'aire. La tècnica

de cromatografia de gasos ha estat i és la metodologia més comú per la seva excel·lent capacitat de separació.¹² Durant la determinació d'aquests compostos, és important considerar les pèrdues que poden tenir lloc al llarg de les diferents etapes com ara, la descomposició, la oxidació i l'adsorció irreversibles a superfícies durant l'anàlisi dels compostos.²⁰

Degut a la seva importància en la química atmosfèrica global, s'han desenvolupat diferents enfoc analítics per a determinar aquests compostos, com ara, l'espectrofotometria, la polarografia, la fluorescència, la potenciometria, etc.¹⁷ Referent a l'extracció, una de les tècniques que s'ha utilitzat ha estat la microextracció en fase sòlida (SPME) la qual ofereix una alternativa senzilla (no és necessari un mòdul de desorció tèrmica), barata i s'ha utilitzat per poder determinar compostos de sofre en moltes matrius diferents.²⁰

1.1 Desorció tèrmica

La desorció tèrmica (TD) és una tècnica que es va començar a desenvolupar als anys 70. La captura amb adsorbents sòlids és una de les tècniques més utilitzades quan s'agafen mostres de compostos orgànics volàtils i s'analitzen.⁷ Actualment, és el mètode més potent i versàtil de totes les tecnologies d'introducció de mostres per a la cromatografia de gasos. És una tècnica fàcil d'automatitzar i serveix per a combinar el mostreig / preparació de la mostra i per aconseguir una injecció eficient a la cromatografia de gasos totalment automatitzada. Aquesta tècnica és robusta, els tubs d'adsorció permeten treballar en condicions ambientals variables (temperatura, velocitat de l'aire, humitat, interferències) les quals tenen un impacte mínim en la taxa de captació. L'adsorció en adsorbents sòlids proporciona alguns avantatges, com ara una major sensibilitat degut a la recollida selectiva dels compostos i la facilitat del seu ús.²¹ És una tècnica econòmica, els tubs es poden re-utilitzar més de 50 vegades i el transport i el preu d'aquests tubs presenten un baix cost. També és una tècnica versàtil, els tubs adsorbents es poden utilitzar per a un mostreig actiu o passiu, oferint una anàlisi quantitativa i una desorció dels compostos en una ampli interval de volatilitat.²² La preparació de mostra en aquesta tècnica és poca o bé no és necessari realitzar cap preparació manual.²³

La TD és una tècnica de separació física, la qual està basada en escalfar els materials retinguts al adsorbent amb la participació d'un flux de gas portador inert, de manera que

els compostos volàtils orgànics retinguts es desorbeixen i es transfereixen o injecten a una columna de GC amb l'ajuda de la corrent de gas portador. Els paràmetres clau del mètode són la temperatura, el flux del gas portador, el temps de desorció i la selecció de l'adsorbent que s'utilitzarà. Amb aquesta tècnica acostuma a ser senzill aconseguir superar el 95% d'eficiència de desorció, això és degut a que la TD és un procés dinàmic, procés en el qual el gas purga contínuament els compostos del l'adsorbent gràcies a l'augment de temperatura que es produeix.

A la figura 1 es pot observar l'equip de desorció tèrmica per tal de poder desorbir els compostos del tub i analitzar els compostos d'interès.



Figura 1. Equip de desorció tèrmica

Els tubs d'adsorció més habituals per aquests tipus de compostos són els Tenax TA i els Unicarb, però durant els últims anys s'han començat a utilitzar uns tipus de tubs més específics per als VOSCs, els quals s'anomenen Sulficarb.¹⁻⁹

El sistema de desorció tèrmica funciona amb dos etapes. El primer pas consisteix en desorbir els compostos d'interès del tub al qual se li aplica una temperatura. La temperatura de desorció del tub ha d'arribar a un compromís entre la màxima eficiència per a la desorció dels anàlits del tub sense arribar a produir la degradació tèrmica dels compostos. En la segona etapa, el sistema incorpora una petita trampa d'enfocament dels

compostos d'interès, refrigerada per Peltier (elèctricament). Aquesta trampa d'acer té un diàmetre intern el suficientment ampli per evitar la formació de taps de gel, i també pot escalfar-se a velocitats al voltant de 60°C/s per permetre una desorció / injecció ràpida amb una divisió mínima i una bona sensibilitat. La temperatura i el temps de desorció de la trampa han de ser les adequades per aconseguir una desorció ràpida i total dels anàlits presents a la trampa, evitant l'efecte memòria. L'ús d'aquest sistema de combinació d'empaquetament de l'adsorbent amb temperatures d'enfocament és un gran avanç per a la desorció tèrmica. A la figura 2 es pot observar un esquema del sistema de desorció tèrmica.

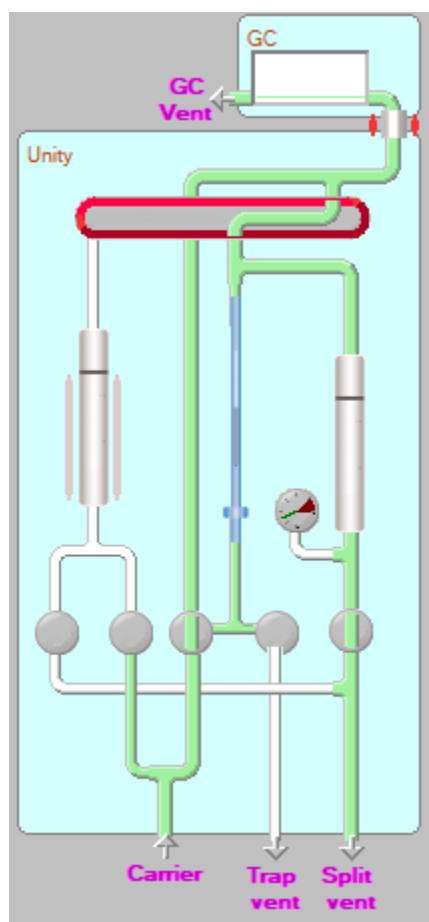


Figura 2. Esquema de funcionament de la desorció tèrmica

2. Part experimental

2.1 Reactius i material utilitzats

El dissolvent utilitzat per a la preparació dels patrons per dur a terme l'estudi i per la neteja del material, ha estat el metanol amb un grau de puresa $> 99.9\%$ procedent de VWR Chemicals (França). L'heli i el nitrogen que s'han utilitzat per l'equip de desorció tèrmica i per la cromatografia de gasos és amb una puresa de 99.999% proporcionat per Carburos Metálicos (El Morell, Tarragona, Espanya).

Els patrons dels tioèters estudiats (taula 2) es van adquirir en diferents empreses. El sulfur de dietil i el disulfur de dimetil van ser proporcionats per Sigma Aldrich (St. Louis, USA). El compost volàtil de sofre, sulfur de dimetil, es va adquirir com una solució individual de 10 mg/mL en metanol de TechLab (França).

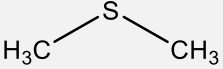
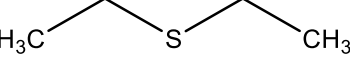
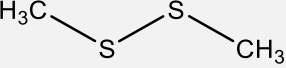
En aquest cas, el patró intern utilitzat és el dimetil sulfur deuterat (DMS-D_6), el qual va ser subministrat per Sigma Aldrich (St. Louis, USA).

Es van preparar solucions mare individuals dels diferents tioèters i del patró intern en metanol a una concentració de 2000 mg/L per a tots els compostos, a excepció del DMS que es va preparar a una concentració de 1000 mg/L . A més, es va preparar una solució de treball de 200 mg/L que contenia tots els compostos d'interès.

Els tubs de desorció tèrmica que s'han utilitzat van ser subministrat per Markers International (UK). Aquests tubs són d'acer inoxidable amb un revestiment inert. Les dimensions d'aquests tubs són 89 mm de llarg x 6.4 mm de diàmetre exterior amb un diàmetre interior de 5 mm , una àrea de secció transversal de 19.6 mm^2 i un espai d'aire de 15 mm . La part central del tub està plena de material adsorbent sòlid, en concret, recobert de carbó i acaba amb una tapa de difusió a l'extrem del tub de mostreig.²⁴

Per a la injecció de les solucions patrons al tub de desorció tèrmica s'ha utilitzat una xeringa de $10 \mu\text{L}$ de la casa Agilent (Santa Clara, Califòrnia, USA), el tipus de xeringa era una Agilent Gold Standard Syringe.

Taula 2. Nom, estructura, pes molecular i número CAS dels compostos d'estudi

Nom del compost	Estructura	Pes molecular (g/mol)	Número CAS
Sulfur de dimetil		62.02	75 – 18 – 3
Sulfur de dietil		90.19	352 – 93 – 2
Disulfur de dimetil		94.20	624 – 92 – 0

2.2 Calibratge : Introducció dels estàndards als tubs adsorbents

L'equip utilitzat per a la introducció dels patrons és el Calibration Solution Loading Rig (CSLR) dissenyat específicament per aplicacions de control de l'aire.²⁵

Aquest equip consta d'un port d'injecció amb un subministrament controlat de gas portador. El nitrogen va ser emprat com a gas portador i el seu flux es va ajustar a 100 mL/min. Aquest bloqueja el port d'injecció i passa a través del tub adsorbent.

A partir de les diferents solucions de patrons preparades, s'agafa 1µl de cada una, i s'introdueix a través de l'injector utilitzant una xeringa de precisió adequada. Una vegada carregada la xeringa amb la solució d'interès, aquesta es deixa a 1 mm de distància del port d'injecció i s'injecta la solució. Quan es realitza la injecció, la xeringa es deixa durant 15 segons al port d'injecció per tal d'assegurar la transferència total dels anàlits. Paral·lelament, després d'haver fet la injecció, es deixa el tub de desorció connectat al CSRL durant 3 minuts per assegurar la transferència completa i l'adsorció dels anàlits d'interès a l'adsorbent del tub i també, per assegurar l'evaporació del dissolvent gràcies al flux de gas. Gràcies al flux de gas, la major part del dissolvent travessa el llit d'adsorbent i s'elimina, mentre que els compostos d'interès es queden retinguts quantitativament. Finalment, un cop el tub està carregat aquest es passa a l'equip de desorció tèrmica.

Els volums d'injecció que s'utilitzen per aquesta tècnica acostumen a ser petits (0.5, 1 o 2 µL). Tot i això, és important utilitzar el mateix volum d'injecció per a totes les injeccions de la mateixa sèrie.

A la figura 3 es pot observar una imatge del muntatge de l'equip que s'ha utilitzat per a la injecció de patrons.

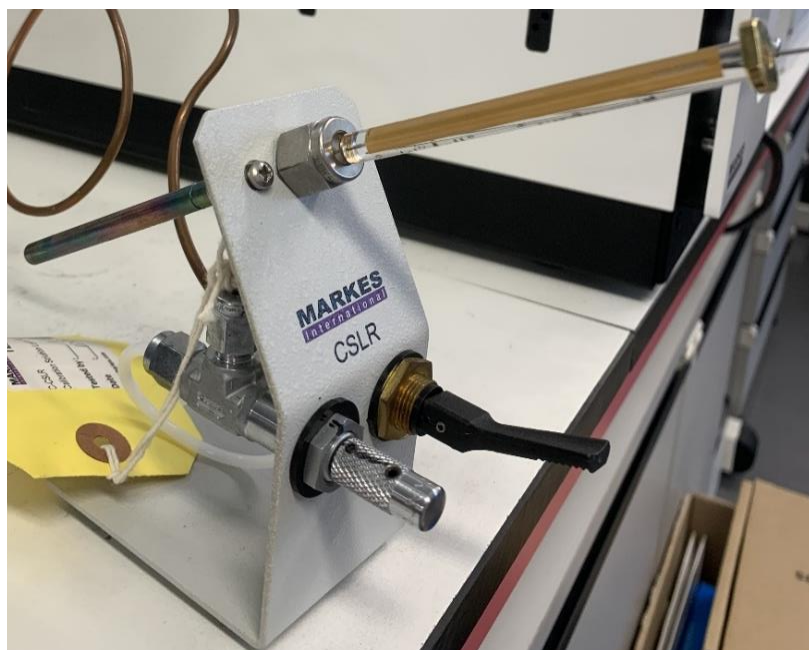


Figura 3. Muntatge per a l'addició de solucions estàndards al tub de desorció

2.3 Desorció tèrmica

Els tioèters presents a l'atmosfera queden retinguts als tubs d'adsorció mitjançant un mostreig actiu o passiu. Un cop aquests compostos queden retinguts als tubs, és necessari desorbir-los amb temperatura per tal de poder realitzar la determinació. L'equip que s'ha utilitzat per a la desorció tèrmica és el UNITY-xr (Markes, UK) amb una única unitat de desorció tèrmica.

Els paràmetres de treball d'aquest equip s'han extret d'aplicacions realitzades per a la determinació de compostos orgànics volàtils.²⁶ La desorció tèrmica dels tubs comença amb la desorció dels compostos, escalfant durant 10 minuts a 200°C mentre el gas d'heli pur passa pel tub. A mesura que passa el gas, els anàlits es van concentrant a una trampa criogènica refredada a 30°C que es manté freda durant la transferència dels anàlits. Després d'aquesta etapa, la trampa criogènica s'escalfa fins a 200°C durant 3 minuts, per assegurar la completa desorció dels compostos. La línia de transferència capil·lar al GC es va mantenir a 200°C.

És important condicionar el tub adsorbent abans de cada anàlisi ja que s'ha vist que pot haver efecte memòria dels compostos d'estudi. Per fer-ho, es realitza el mateix mètode que en patrons però la temperatura de desorció és de 300°C i durant 25 minuts per tal d'assegurar que no queden traces dels compostos d'interès.

2.4 Separació cromatogràfica

L'anàlisi cromatogràfic s'ha dut a terme utilitzant un cromatògraf de gasos Agilent-6890N acoblat a un detector d'espectrometria de masses (Agilent-5973) amb un quadrupol com analitzador.

La separació cromatogràfica s'ha realitzat amb una columna cromatogràfica DB-624 (6% cianopropil-fenil 94% dimetil polisiloxà, 30 m x 250 µm ; 1.4 µm) proporcionada per Phenomenex (Torrance, USA). El gas portador que s'utilitza per l'anàlisi és l'heli, a un flux de 1.3mL/min. Per l'anàlisi, els compostos s'injecten amb mode split (1:35) des de la desorció tèrmica. Per la separació dels compostos s'ha utilitzat el següent gradient de temperatura: 35°C durant 5 minuts, augment de temperatura amb una rampa 11°C/min fins a 60°C i finalment, augment amb una rampa 12°C/min fins a 230°C, la qual es manté durant 4 minuts. La detecció s'ha realitzat amb l'espectròmetre de masses adquirint les dades en mode d'escombratge selectiu de ions (SIM) amb una energia d'impacte electrònic de 70eV.

3. Resultats i discussió

3.1 Identificació dels compostos

Els compostos es separaren amb la columna analítica DB-624 (6% cianopropil-fenil 94% dimetil polisiloxà, 30 m x 250 µm ; 1.4 µm) la qual té una polaritat mitjana. El gradient de temperatura es va adaptar d'aplicacions similars.²⁷

L'espectrometria de masses acoblada a un sistema de separació cromatogràfica és una combinació molt potent per a la identificació d'un anàlit a l'extracte d'una mostra. Aquest acoblament, proporciona simultàniament el temps de retenció, les relacions massa/carrega i l'abundància relativa (intensitat dels ions).

Per tal de poder identificar els compostos es va injectar 1 µL d'una solució patró a concentració elevada (200 mg/L) i l'espectròmetre de masses va treballar en mode d'escombratge total (full SCAN) amb un interval de treball de masses de 40 – 150 m/z. En aquest primer cromatograma, tal i com es pot veure en la figura 4, es poden observar els diferents temps de retenció dels compostos. A més, mirant els espectres de masses de cada pic i comparar-los amb els espectres que proporciona la llibreria NIST es pot obtenir una identificació fiable.

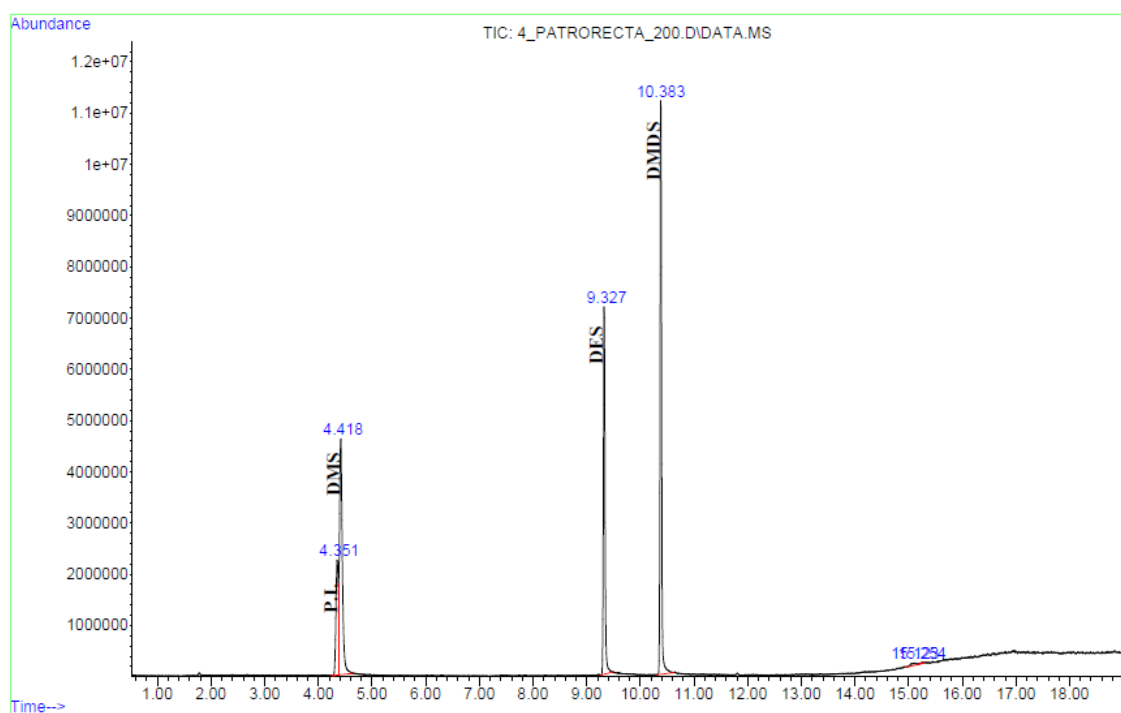


Figura 4. Cromatograma en mode Full – Scan d'una solució patró de 200 mg/L

El mode de treball escollit ha estat el mode SIM, per tal de millorar la sensibilitat del mètode i per tal de disminuir la línia base dels cromatogrames. Per poder tenir una identificació dels compostos adient, el mínim numero de ions és 3 per cada un dels compostos, els quals s'obtenen a partir dels espectres de masses. Aquests ions són el ió quantificador (Q) i dos ions qualificadors (q), específics per cada dels anàlits d'interès.

Un cop els compostos es van identificar es va procedir a realitzar la mateixa injecció però aquest cop en mode SIM i amb les intervals de treball que es mostren a la taula 3. A la figura 5 es pot observar el cromatograma dels tioèters adquirit en mode SIM.

Taula 3. Intervals de treball en mode SIM

Inici finestra (min)	Final finestra (min)	Ions (m/z)
0.1	5	47 – 50 – 61 – 62 – 66 – 68
5	10	61 – 75 – 90
10	19	45 – 79 – 94

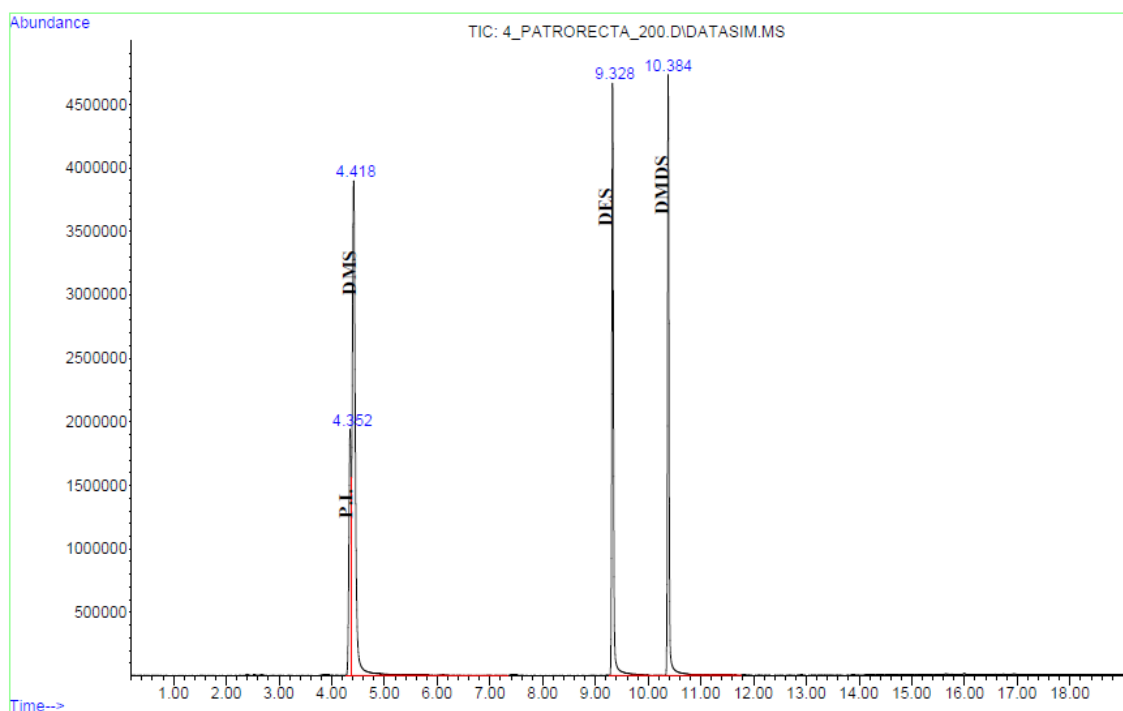


Figura 5. Cromatograma en mode SIM d'una solució patró de 200 mg/L

Per donar la identificació dels compostos com a correcta, els pics cromatogràfics dels diferents ions selectius han de solapar-se completament. Les relacions relatives dels ions selectius, expressades com una relació relativa amb l'abundància del ió més intens, que

s'utilitzen per a la identificació, han de coincidir amb la relació de ions de referència ($\pm 20\%$).

Tal i com és d'esperar, tots els compostos es separen a excepció del patró intern amb el dimetil sulfur. El patró intern s'ha seleccionat de forma que les propietats fisicoquímiques d'aquest són comparables a la dels compostos de les mostres reals. En aquest cas s'ha utilitzat un estàndard intern marcat isotòpicament (ILIS) al qual un o més àtoms de la molècula de l'anàlit objectiu són substituïts per isòtops. Un requisit previ per a l'ús dels ILIS és l'espectrometria de masses, que permet la detecció simultània dels anàlits co-eluents i els ILIS corresponents. Els ILIS poden utilitzar-se per compensar amb precisió tant les pèrdues dels anàlits com les variacions volumètriques durant el procediment, així com els efectes matriu i la deriva de la resposta al sistema de detecció cromatogràfica.²⁸

El fet de treballar amb el mode d'adquisició SIM permet la identificació i quantificació d'aquests compostos a partir dels seves fragmentacions característiques de cada compost.

La informació obtinguda a partir dels dos cromatogrames es recull a la taula 4.

Taula 4. Temps de retenció i condicions MS

COMPOST	Temps de retenció (min)	Ió quantificador (Q) (m/z)	Ions qualificadors (q) (m/z)	Ratio (Q/q)	Incertesa
Sulfur de dimetil d ⁶	4.39	68	66 / 50	25% / 71%	20%
Sulfur de dimetil	4.46	62	61 / 47	32% / 67%	20%
Sulfur de dietil	9.34	90	75 / 61	43% / 94%	20%
Disulfur de dimetil	10.39	94	79 / 45	24% / 43%	20%

3.2 Estabilitat dels compostos

En aquest treball s'ha estudiat la influència que té el temps d'emmagatzematge amb l'estabilitat dels tioèters. És important realitzar un estudi d'aquest paràmetre, ja que en alguns estudis s'ha vist que l'estabilitat dels tioèters després del mostreig és molt limitada amb una gran pèrdua dels compostos d'interès en un període de temps molt curt.⁹

Per avaluar aquest paràmetre, s'ha injectat una concentració de 200 mg/L a cada un dels 5 tubs d'adsorció utilitzats per l'estudi. Aquesta solució s'injecta a tots els tubs al mateix temps. Els tubs s'han emmagatzemat a temperatura ambient i s'han analitzant en diferents

interval·s (0h, 0.5h, 1h, 5h i 24h). L'estabilitat dels tioèters es manté durant l'emmagatzematge dels tubs adsorbents després de realitzar la presa de mostra tal i com es mostra en la taula 5 en la qual s'observa que les recuperacions dels compostos no disminueixen al llarg del temps estudiat, per tant, amb el temps no es perden els compostos d'interès. El temps d'emmagatzematge no té un efecte important en la concentració dels VOSCs.

Taula 5 : Recuperacions dels tioèters als diferents interval·s de temps

COMPOST	Recuperació (%)				
	0h	0.5h	1h	5h	24h
DMS	78	78	77	76	78
DES	93	102	107	106	102
DMDS	107	112	111	111	92

3.3 Paràmetres de qualitat

Els paràmetres que s'han avaluat per a la validació instrumental són els interval·s lineals de treball, els límits de detecció (LOD), els límits de quantificació (LOQ), la repetibilitat (el mateix dia) i la reproductibilitat (entre dies). Durant tot l'estudi, el patró intern s'ha afegit a totes les solucions de treball a una concentració de 100 mg/L.

El rang lineal es va avaluar mitjançant la construcció de rectes de calibratge a partir de solucions patrons a diferents concentracions que van anar des de 0.005 mg/L fins a 400 mg/L. Tots els compostos presenten el mateix rang lineal de treball, de 5 mg/L fins a 300 mg/L. Les corbes de calibratge van mostrar una bona linealitat i els seus coeficients de determinació (r^2) van ser superiors al 0.992 per tots els compostos.

Els límits de detecció instrumentals es van mesurar mitjançant la realització de dilucions de la solució estàndard de treball i es va estimar com la concentració que donava una senyal al menys tres vegades superior al soroll de fons. Per als límits de quantificació instrumentals s'ha escollit el patró de concentració més baixa injectat per realitzar la recta de calibratge.

Els límits de detecció i quantificació instrumentals, l'interval de treball per cada compost i els respectius coeficients de determinació es recullen a la taula 6.

Taula 6. Límits de detecció i quantificació instrumentals, interval de linealitat i coeficient de determinació

COMPOST	LOQ (mg/L)	LOD (mg/L)	Interval lineal (mg/L)	r ²
DMS	5	1	5 – 300	0.9920
DES	5	0.005	5 – 300	0.9989
DMDS	5	0.01	5 – 300	0.9995

Els paràmetres de repetibilitat, reproductibilitat i exactitud es van estudiar per 3 concentracions diferents de la recta, 5 mg/L (part baixa), 100 mg/L (part mitja) i 300 mg/L (part alta), per a tots els compostos.

La repetibilitat instrumental es va determinar mitjançant l'anàlisi de desorció tèrmica per 7 repeticions, realitzades el mateix dia a nivells alts i baixos de la recta de calibratge. Per a tots els compostos, la repetibilitat, expressada com a desviació estàndard relativa (%RSD) va ser bona, menys del 3.5%. La precisió s'expressa mitjançant la desviació estàndard relativa (%RSD) per 5 repeticions. Els valors de reproductibilitat van oscil·lar entre 0.8% i el 11.1%.

Per evitar problemes de contaminació, el senyal del blanc per cadascun dels compostos no ha de ser superior al 30% del senyal al límit de quantificació dels compostos. Un dels altres paràmetres que es va avaluar va ser l'exactitud. Tots els valors obtinguts es recullen a la taula 8.

Taula 7. Paràmetres de validació del mètode

COMPOST	Repetibilitat (%RSD)			Reproductibilitat (%RSD)			Exactitud (%)		
	5 mg/L	100 mg/L	300 mg/L	5 mg/L	100 mg/L	300 mg/L	5 mg/L	100 mg/L	300 mg/L
DMS	0.4	0.6	0.5	0.8	0.7	1.1	79.2	77.7	96.2
DES	4.3	2.6	3.5	6.3	4.4	4.1	95.4	90.3	93.7
DMDS	2.9	2.6	2.6	11.1	3.4	3.2	87.0	94.0	97.3

En mostres reals és important donar el resultat de cada compost amb el seu valor d'incertesa associat. Per aquest cas, s'ha considerat que els paràmetres que contribuïran al càlcul de la incertesa seran la repetibilitat, la reproductibilitat i l'exactitud. El paràmetre que tindrà una major contribució en el càlcul de la incertesa serà l'exactitud. L'exactitud

pot estar afectada per l'adsorció dels compostos al tub, és a dir, que els compostos no quedin totalment retinguts al tub o bé per la recta de calibratge dels compostos.

En un futur, optimitzant el tipus de mostreig, passiu o actiu, es podria utilitzar aquest mètode per a la determinació de DMS, DES i DMDS en mostres reals, extretes en les atmosferes de les depuradores d'aigües residuals.

Conclusions

Al llarg del treball s'han treballat les condicions i els paràmetres a tenir en compte per tal de poder dur a terme la determinació de compostos orgànics de sofre volàtils els quals es desprenen de les depuradores d'aigües residuals.

Tots els anàlisis s'han realitzat amb patrons. L'anàlisi d'aquests patrons té una durada de 30 minuts, 10 minuts per a la desorció dels compostos i 20 minuts per a realitzar l'anàlisi cromatogràfic. El nivell de sensibilitat a partir del qual es poden determinar els 3 anàlits és de 5 mg/L. El paràmetre que més influència té en el càlcul de la incertesa és la veracitat.

Referent a les condicions de desorció, la temperatura no pot superar els 200°C ja que a partir d'aquesta temperatura s'arriba a un punt crític per aquest tipus de compostos, a partir d'aquesta poden començar a descomposar-se.

Els resultats han acabat demostrant que amb aquest mètode, els compostos d'interès es mantenen estables amb el temps i per tant, després de realitzar el mostreig, aquest són estables fins al cap de 24 hores.

El mètode ha presentat una altra precisió i una bona linealitat per tots els compostos analitzats, el que demostra que és un mètode adequat i prometedor per a mesurar VOCS a nivells traça.

Bibliografia

- (1) Ras, M. R.; Borrull, F.; Marcé, R. M. Determination of Volatile Organic Sulfur Compounds in the Air at Sewage Management Areas by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Talanta* **2008**, *74* (4), 562–569. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.06.017>.
- (2) Lestremay, F.; Andersson, F. A. T.; Desauziers, V. Investigation of Artefact Formation during Analysis of Volatile Sulphur Compounds Using Solid Phase Microextraction (SPME). *Chromatographia* **2004**, *59* (9–10), 607–613. <https://doi.org/10.1365/s10337-004-0261-5>.
- (3) Cheng, X.; Peterkin, E.; Narangajavana, K. Wastewater Analysis for Volatile Organic Sulfides Using Purge-and-Trap with Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Water Environ. Res.* **2007**, *79* (4), 442–446. <https://doi.org/10.2175/106143006x111871>.
- (4) Wang, B.; Sivret, E. C.; Parcsi, G.; Wang, X.; Stuetz, R. M. Characterising Volatile Organic Compounds from Sewer Emissions by Thermal Desorption Coupled with Gas-Chromatography-Mass Spectrometry. *Chem. Eng. Trans.* **2012**, *30* (January), 73–78. <https://doi.org/10.3303/CET1230013>.
- (5) Zhao, P.; Liu, J.; Wang, L.; Yi, Q. Novel Multi-Sorbent for Sampling and Determination of Trace Volatile Organic Sulfur Compounds in Ambient Air. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2013**, *93* (1), 48–60. <https://doi.org/10.1080/03067319.2011.581372>.
- (6) Vargel, C. Alcohols, Ethers, Thiols and Phenols. *Corros. Alum.* **2004**, 473–487. <https://doi.org/10.1016/b978-008044495-6/50034-3>.
- (7) Wang, B.; Sivret, E. C.; Parcsi, G.; Stuetz, R. M. Determination of VOSCs in Sewer Headspace Air Using TD-GC-SCD. *Talanta* **2015**, *137*, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.072>.
- (8) Note, A. Application Note 032 The Analysis of Sulfur Compounds Using On-Line and off-Line TD – GC. **2013**, *44* (May), 1–8.
- (9) Haerens, K.; Segers, P.; Van Elst, T. Sampling and Stability of Mercaptans: Comparison between Bags, Canisters and Sorbent Tubes. *Chem. Eng. Trans.* **2016**,

- 54 (2013), 31–36. <https://doi.org/10.3303/CET1654006>.
- (10) Borrás, E.; Tortajada-Genaro, L. A.; Muñoz, A. Determination of Reduced Sulfur Compounds in Air Samples for the Monitoring of Malodor Caused by Landfills. *Talanta* **2016**, *148*, 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.021>.
 - (11) Yang, K. Determination of Sulfur Compounds in Air by Online TD-GC / FPD.
 - (12) Pandey, S. K.; Kim, K. H. A Review of Methods for the Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCS) in Air. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (9), 3020–3029. <https://doi.org/10.1021/es803272f>.
 - (13) National Library of Medicine. PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed Jun 18, 2021).
 - (14) Bazemo, U.; Gardner, E.; Romero, A.; Hauduc, H.; Al-omari, A.; Takacs, I.; Murthy, S.; Torrents, A.; Clippeleir, H. De. Investigating the Dynamics of Volatile Sulfur Compound Emission from Primary Systems at a Water Resource Recovery Facility. **2021**, 316–327. <https://doi.org/10.1002/wer.1417>.
 - (15) Godayol, A.; Marcé, R. M.; Borrull, F.; Anticó, E.; Sanchez, J. M. Development of a Method for the Monitoring of Odor-Causing Compounds in Atmospheres Surrounding Wastewater Treatment Plants. *J. Sep. Sci.* **2013**, *36* (9–10), 1621–1628. <https://doi.org/10.1002/jssc.201300046>.
 - (16) Nielsen, A. T.; Jonsson, S. Quantification of Volatile Sulfur Compounds in Complex Gaseous Matrices by Solid-Phase Microextraction. *J. Chromatogr. A* **2002**, *963* (1–2), 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00556-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00556-3).
 - (17) Kim, K. H. Some Insights into the Gas Chromatographic Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCs) in Air. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (17), 6765–6769. <https://doi.org/10.1021/es050497i>.
 - (18) Ojala, S.; Lassi, U.; Miettunen, H.; Keiski, R. Sampling and Analysis of Sulphur Containing Volatile Organic Compounds at Low Concentrations. *Chem Eng Trans* **2008**, No. December 2013.
 - (19) MARKES. The Analysis of Sulfur Compounds Using On-Line And. *Markes Appl. Notes* *44* (0), 1–7.

- (20) Nielsen, A. T.; Jonsson, S. ANALYST. **2002**, 1045–1049.
<https://doi.org/10.1039/b202985e>.
- (21) Kuntasal, Ö. O.; Karman, D.; Wang, D.; Tuncel, S. G.; Tuncel, G. Determination of Volatile Organic Compounds in Different Microenvironments by Multibed Adsorption and Short-Path Thermal Desorption Followed by Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1099 (1–2), 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.093>.
- (22) Watson, N. Passive Monitoring : **2015**, No. July.
- (23) Woolfenden, E. *Thermal Desorption for Gas Chromatography*; 2012.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385540-4.00010-9>.
- (24) Electronic Code of Federal Regulations. METHOD 325A—VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM FUGITIVE AND AREA SOURCES. **2019**.
- (25) APPLICATION NOTE_007_MARKES_PREPARACIÓ PATRONS_CSLR.Pdf.
- (26) Rodríguez-navas, C.; Forteza, R.; Cerdà, V. Chemosphere Use of Thermal Desorption – Gas Chromatography – Mass Spectrometry (TD – GC – MS) on Identification of Odorant Emission Focus by Volatile Organic Compounds Characterisation. **2012**, 89, 1426–1436.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.013>.
- (27) Dziekońska-Kubczak, U.; Pielech-Przybylska, K.; Patelski, P.; Balcerek, M. Development of the Method for Determination of Volatile Sulfur Compounds (VSCs) in Fruit Brandy with the Use of HS-SPME/GC-MS. *Molecules* **2020**, 25 (5). <https://doi.org/10.3390/molecules25051232>.
- (28) European Commission. Analytical Quality Control and Method Validation for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed (SANTE/12682/2019). *Sante/12682/2019* **2019**, 1–48.