

Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en agua potable con un sistema GC Agilent 8890 y GC/MSD Agilent 5977 con rango de calibración ampliado

Autor

Dra. Angela Smith Henry.
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

En esta nota de aplicación se combinaron un GC Agilent 8890 con un MSD Agilent 5977 con el fin de analizar compuestos orgánicos semivolátiles en agua potable de acuerdo con el método 525 de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA). Este flujo de trabajo produjo resultados que cumplían con los criterios de calibración del método 525 y demostró que el sistema es lo suficientemente sensible como para detectar la mayoría de los patrones de bajo nivel analizados.

Introducción

Los organismos oficiales han desarrollado normas para la monitorización de contaminantes orgánicos en el agua potable. La cromatografía de gases acoplada a la detección selectiva de masas (GC/MSD) es una técnica crucial para cuantificar muchos de estos contaminantes gracias a su sensibilidad y selectividad¹. En los Estados Unidos, el método 525 de la EPA (versiones 525.2 y 525.3) detalla los procedimientos de extracción y análisis de más de 100 compuestos orgánicos, que abarcan una amplia variedad de clases de analitos. Entre estos se incluyen los hidrocarburos poliaromáticos (HAP), los pesticidas organoclorados, los pesticidas nitrogenados y fosforados, los bifenilos policlorados seleccionados y otros compuestos orgánicos semivolátiles seleccionados^{2,3}. Los métodos también se pueden aplicar al análisis multicomponente, como el toxafeno, los arocloruros y el clordano técnico. Los compuestos citados en los métodos de la EPA exhiben una amplia variedad de polaridad, volatilidad y estabilidad de los analitos, y pueden resultar difíciles de analizar.

En las versiones 525.2 y 525.3 de este método EPA se especifican rangos de calibración de 0,1 a 10 ng/μl y de 0,1 a 5 ng/μl, respectivamente. Algunas agencias oficiales han rebajado los límites de notificación y exigido a los laboratorios que amplíen el intervalo de calibración a fin de incluir un patrón de baja concentración de 0,02 ng/μl⁴. El amplio rango dinámico (0,02-15 ng/μl) puede dificultar que algunos compuestos logren la linealidad y por lo general no se intenta llevar a cabo la calibración en un intervalo más amplio. Si las muestras tienen concentraciones por encima del rango de calibración, pueden requerir un nuevo análisis, especialmente para los sistemas utilizados en el análisis de muestras fuera del agua potable preparada. Los trabajos anteriores, realizados con un GC Agilent Intuvo 9000 y un MSD Agilent 5977, analizaron los efectos del diámetro de la placa de drawout sobre los compuestos del método 525 de la EPA y la ampliación del rango lineal⁵.

Este estudio prueba la capacidad del GC Agilent 8890 en combinación con un MSD 5977 a fin de calibrar en un intervalo de 0,02-15 ng/μl. Los resultados muestran que el rango lineal puede ampliarse para todos los compuestos estudiados, al tiempo que mantienen un nivel de sensibilidad suficiente para la detección de la mayoría de los patrones de baja concentración y satisfaciendo los requisitos de calibración especificados en los métodos del agua potable.

Experimento

Preparación de muestras

Se compraron tres patrones multicomponente de compuestos semivolátiles (SVM-525), pesticidas organoclorados (PPM-525E) y pesticidas nitrogenados/fosforados (NPM-525C) a Agilent, anteriormente Ultra Scientific, a concentraciones de 100 ng/μl, y se combinaron para preparar una solución madre. A continuación, se tomaron alícuotas de la solución madre y se diluyeron con acetato de etilo para preparar patrones de calibración a 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,53, 5,0, 10 y 15,3 ng/μl para la mayoría de los compuestos (véase la Tabla A1 del apéndice A). Los isómeros *cis* y *trans* de la permetrina estaban presentes en el patrón de pesticida organoclorado con una concentración combinada de 200 ng/μl. Se da por sentado que la mezcla es equimolar,

lo que proporciona concentraciones cercanas a las indicadas anteriormente. El pentaclorofenol estaba presente en una concentración cuatro veces superior en las mezclas de semivolátiles. El MGK-264 estaba presente como una mezcla de isómeros con una concentración total de 100 ng/μl en el patrón de pesticida nitrogenado/fosforado y se identificaron dos isómeros predominantes. Cada uno de ellos se cuantificó por separado con una concentración estimada e igual a la mitad de los niveles de concentración indicados anteriormente. El alacloro y la atrazina existen en dos mezclas (pesticidas organoclorados y pesticidas nitrogenados/fosforados), lo que hace que los patrones de calibración sean dos veces superiores en cada nivel de calibración. Para conseguir una concentración de 5 ng/μl en cada nivel de calibración, se añadieron patrones internos y análogos (ISM-510) a cada patrón de calibración.

Trabajos previos con el EPA 525 con un GC/MSD Intuvo 9000C probaron diferentes tamaños de placas de drawout: 3, 6 y 9 mm. Los estudios revelaron que una placa de drawout de 9 mm sería más adecuada que la placa de 3 mm, ya que el aumento del diámetro se correlacionó con una mejora de los resultados en un rango dinámico más amplio⁵. Sobre la base de los trabajos anteriores, este estudio se ha centrado en el uso de la placa de drawout de 9 mm.

Instrumentos

Tabla 1. Instrumentos y consumibles para GC y MSD.

Parámetro	Valor
GC	Sistema GC 8890
MS	Sistema GC/MSD Agilent 5977, con fuente EI inerte
Placa de drawout	9 mm (ref. G3870-20449)
Columna	Agilent DB-8270D ultrainerne, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm (ref. 122-9732)
Liner	Liner de una punta splitless ultrainerne de Agilent con lana de vidrio (ref. 5190-2293)
Séptum del inyector	Séptums antiadherentes Agilent Advanced Green de 11 mm (ref. 5183-4759 para paquete de 50).
Muestreador automático	Muestreador automático de líquidos Agilent 7650A
Viales	Viales Agilent A-Line certificados de color ámbar (con tapón de rosca); 100/paq. (ref. 5190-9590)
Insertos de viales	Insertos de viales desactivados Agilent, 100/paq. (ref. 5181-8872)
Viales con tapones de rosca	Tapones de rosca Agilent, séptum de PTFE/silicona/PTFE, tamaño de tapón: 12 mm; 500/paq. (ref. 5185-5862)

Resultados y comentarios

Verificación del rendimiento del instrumento

Conforme al método 525 de la EPA, el instrumento GC/MS debe superar ciertas pruebas de adecuación para poder analizar muestras. En esta estrategia de pruebas se incluye el patrón de verificación del rendimiento del instrumento (IPC), que contiene DFTPP, endrina y 4,4'-DDT, a fin de validar el ajuste MSD y el carácter inerte de la ruta de flujo del sistema. Las versiones 525.2 y 525.3 requieren que el DFTPP supere una comprobación de sintonización y que la descomposición del 4,4'-DDT sea inferior al 20 %. El método 525.2 también establece que la descomposición de la endrina debe ser inferior al 20 % para que el sistema se considere adecuado^{2,3}. Los resultados de la determinación de IPC para los sistemas GC 8890 y MSD 5977 se han publicado en otro documento⁶.

En la Figura 1 se muestra la separación de los compuestos diana, los análogos y los patrones internos para el método de 35 minutos. En el método 525.2 de la EPA, debe mostrarse una alta resolución cromatográfica para dos conjuntos de isómeros, en concreto antraceno y fenantreno y benz[a]antraceno y criseno, como pares respectivos. El antraceno y el fenantreno deben tener una cierta separación en línea de base, mientras que el benz[a]antraceno y el criseno requieren una resolución mínima del 25 %. La resolución se mide como la relación de la altura valle respecto a la media de las alturas de los dos compuestos para un nivel de concentración intermedio. En la Figura 1 se muestra la separación de todos los compuestos diana a una concentración intermedia de 2,5 ng/μl, así como de los patrones internos y los patrones análogos a 5 ng/μl. En la Figura 2A se muestra un cromatograma de iones extraídos (EIC) para el fenantreno y el antraceno (*m/z* 178). En la Figura 2B se muestra el EIC del par de benz[a]antraceno y criseno (*m/z* 228) a 1,0 ng/μl. El conjunto de isómeros de fenantreno y antraceno muestra una buena resolución a línea de base, mientras que los isómeros de benz[a]antraceno y criseno están prácticamente separados de la línea de base; ambos conjuntos de isómeros superan los criterios del método.

Condiciones del instrumento

Tabla 2. Condiciones de los instrumentos GC y MSD.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 μl
Inyector	Split/splitless: 250 °C, Splitless pulsado a 50 psi hasta 1 minuto, Purga de 50 ml/min una vez transcurrido un minuto, Purga del séptum conmutada
Programa de temperatura de la columna	40 °C (mantener durante un minuto), 25 °C/min a 160 °C (mantener durante tres minutos), 6 °C/min hasta 312 °C
Gas portador y velocidad de flujo	Helio, a un flujo constante de 1,2 ml/min
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C
Temperatura de la fuente de iones	320 °C
Temperatura del cuadrupolo	200 °C

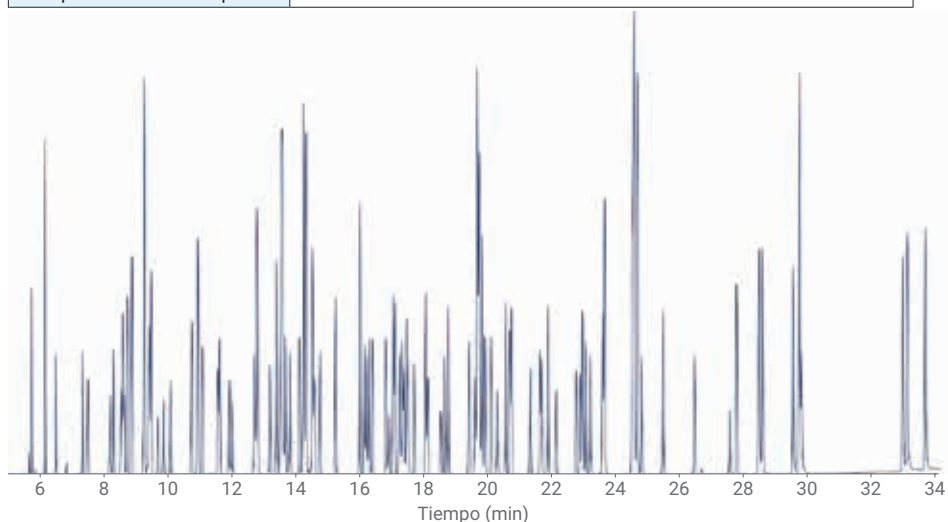


Figura 1. Cromatograma de iones totales (TIC) que muestra la separación de los compuestos diana (2,5 ng/μl), los patrones internos y los análogos (5 ng/μl para los patrones internos y los análogos). Los niveles de concentración reales para ciertos compuestos diana fueron distintos de 2,5 ng/μl y se anotaron en la sección de preparación de la muestra.

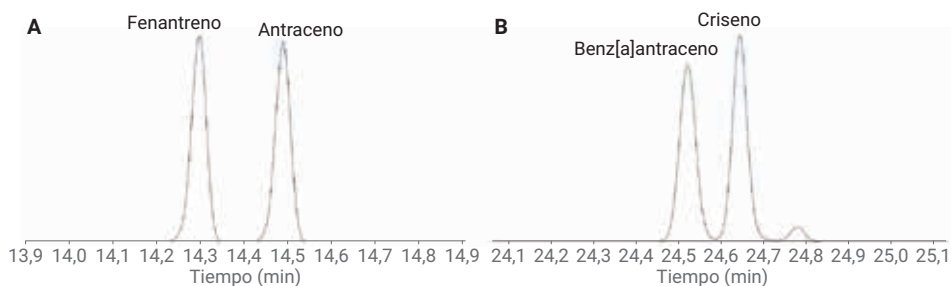


Figura 2. EIC que muestran la resolución a línea de base del fenantreno y el antraceno (A) y la resolución casi de línea de base del benz[a]antraceno y el criseno (B).

Rango de calibración lineal ampliado

Se comparó un rango de calibración ampliado de 0,02 a 15 ng/μl con calibraciones de 0,1 a 10 ng/μl, según se especifica en el método 525.2 de la EPA, y de 0,1 a 5 ng/μl, según se especifica en el método 525.3 de la EPA, para los 102 compuestos diana. Los cálculos de la curva de calibración siguieron los requisitos del método y el planteamiento típico de los laboratorios de análisis medioambientales. Inicialmente, se procedió a realizar una calibración basada en el factor de respuesta promedio para los diez niveles de calibración. Según el método 525.2, la calibración mediante un factor de respuesta promedio o regresión es aceptable, siempre que se cumplan los criterios de aceptación.

- Si la desviación estándar obtenida fue inferior al 30 % de la DER del factor de respuesta promedio, se verificó que la concentración calculada no se desviara más de un 30 % respecto al valor real en cada nivel.
- Si la concentración calculada superó ese umbral del 30 % o no cumplió el criterio del % de la DER, se disminuyeron los niveles de calibración comenzando por el más bajo de todos hasta cumplir los requisitos.

- Si no se pudo alcanzar el número mínimo de cinco puntos de calibración mediante la eliminación de niveles, se pasó a usar el método de regresión lineal ponderada. Ambos métodos de calibración, el de regresión lineal o el de los factores de respuesta promedio, requieren que la concentración calculada esté dentro del 30 % de la concentración real en cada nivel de calibración.

En la Figura 3 se muestra la comparación de las DER para cada uno de los tres rangos de calibración de todos los compuestos diana, en función del factor de respuesta promedio. Las excepciones son el clorotalonil, el endosulfán I y el endosulfán sulfato. Todos estos compuestos requirieron una regresión lineal ponderada únicamente para el rango de calibración ampliado (0,02-15 ng/μl), Tabla A2 del Apéndice. Cuando se probaron los rangos de calibración de los EPA 525.2 y 525.3, todos los compuestos presentaron un % de la DER del factor de respuesta promedio inferior al 30 % de la DER y las concentraciones calculadas se encontraron dentro del 30 % de las concentraciones reales para todos los

compuestos diana. En la Tabla 3 se recogen las medias y las desviaciones estándar, expresadas como DER de los compuestos diana, para cada uno de los rangos de calibración. La distribución de las DER para las calibraciones de 0,1 ng/μl a 5 y 10 ng/μl es casi idéntica, mientras que el rango de calibración ampliado, que incluye dos concentraciones más bajas y una concentración más alta que el rango del EPA 525.2, mostró un aumento en la DER promedio. Los factores de respuesta para los compuestos análogos, que se mantuvieron en 5 ng/μl a lo largo de los 10 niveles de concentración de los compuestos diana, también se monitorizaron y se enumeran en la Tabla A3 del Apéndice. Estos factores de respuesta no se incluyeron en los cálculos que se muestran en la Tabla 3. El aumento del rango ampliado se entiende por su mayor rango dinámico y las bajas concentraciones en un MSD de cuadrupolo simple. En los tres casos de rango de calibración, la calibración se realizó con éxito de acuerdo con los criterios del método (factores de respuesta para todas las dianas que se reseñan en la Tabla A1 del Apéndice).

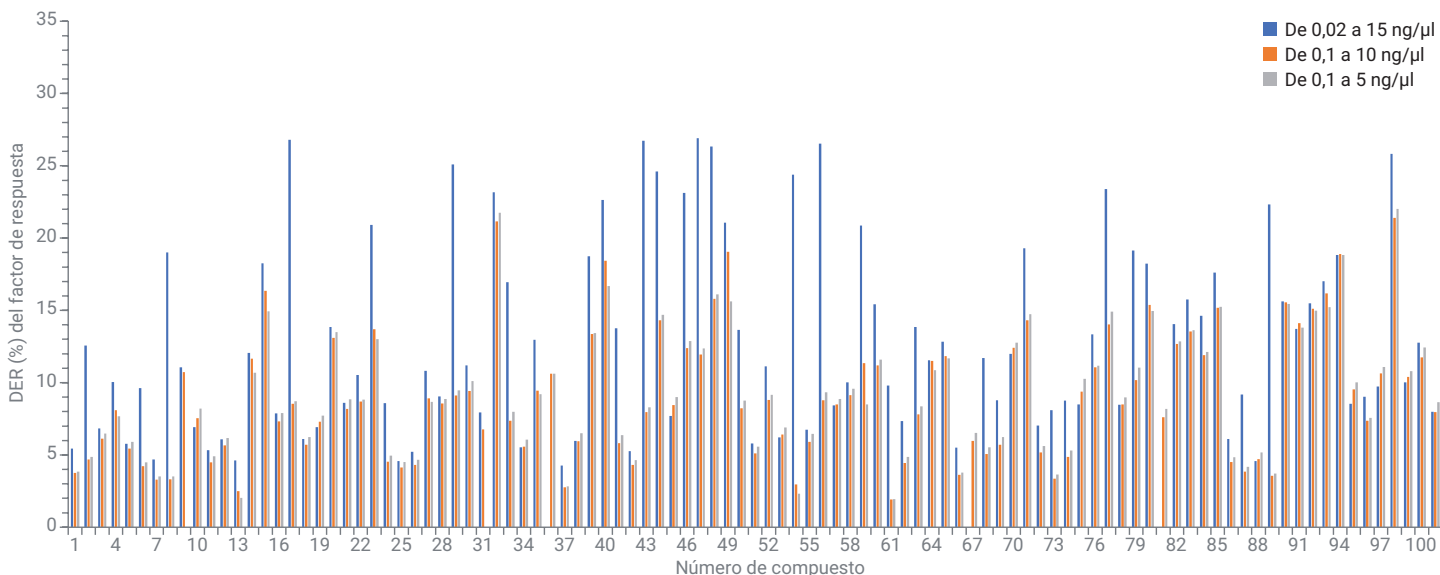


Figura 3. Comparación de las DER (%) para los rangos de calibración de los analitos diana de 0,02 a 15 ng/μl (azul), de 0,1 a 10 ng/μl (naranja) y de 0,1 a 5 ng/μl (gris). En la Tabla A1 del apéndice A se identifican los compuestos.

Tabla 3. Características estadísticas de tres rangos de calibración de los analitos diana.

Rango de calibración (ng/μl)	DER promedio de los FR	Desviaciones estándar de las DER promedio de los FR	Compuestos diana que requirieron una regresión lineal
0,02-15	12,71	6,60	Chlorothalonil, endosulfan I, endosulfan sulfato
0,1-10	8,97	4,46	
0,1-5	8,96	4,45	

Conclusiones

Los requisitos de calibración para el análisis de compuestos semivolátiles en agua potable según el método 525 de la EPA se pueden cumplir con el sistema GC 8890 y el sistema MSD 5977. Para muchos de los 102 analitos diana, la calibración puede realizarse en un rango ampliado de 0,02-15 ng/μl, siguiendo las directrices del método EPA a fin de establecer una curva de calibración. De acuerdo con los trabajos anteriores, que empleaban un GC Intuvo 9000 y un MSD 5977, una lente drawout de 9 mm facilita la detección de compuestos y la linealidad en el rango de calibración ampliado.

Referencias

1. Padilla-Sánchez, J.A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A.G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. En *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos*, Departamento del Agua, **1995**.
3. Munch, J. W. y cols. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/mass spectrometry. *Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos*, **2012**.
4. Title 18: Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – *Water Quality Standard*, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, EE. UU., **2016**.
5. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Drinking Water on the Agilent Intuvo and 5977 with Extended Calibration Range, nota de aplicación de *Agilent Technologies*, número de publicación 5994-0013EN, **2018**.
6. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Methods with an Agilent 8890 GC/ 5977B GC/MSD Combined System, nota de aplicación de *Agilent Technologies*, número de publicación 5994-0444EN, **2019**.

Apéndice A

Tabla A1. Tiempos de retención, factores de respuesta, factores de respuesta promedio y DER (%) para los compuestos diana en un rango de 0,02 a 15 ng/μl.

N.º	Compuesto	Nivel de concentración (ng/μl)											FR promedio	DER (%)
		TR (min)	1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isoforona	5,671	1,106	1,039	0,979	1,010	1,035	1,067	1,088	1,102	1,066	0,983	1,048	4,42
2	Diclorvos	6,426	0,636	0,695	0,737	0,678	0,714	0,742	0,750	0,748	0,754	0,693	0,715	5,44
3	Hexaclorociclopentadieno	7,249	NA	0,349	0,338	0,324	0,342	0,345	0,364	0,370	0,362	0,333	0,347	4,37
4	EPTC	7,412	0,437	0,391	0,408	0,443	0,431	0,459	0,482	0,482	0,472	0,434	0,444	6,82
5	Mevinfos	8,109	0,641	0,809	0,758	0,740	0,812	0,815	0,883	0,893	0,910	0,843	0,811	10,04
6	Butilato	8,203	0,496	0,432	0,427	0,442	0,462	0,479	0,490	0,496	0,476	0,442	0,464	5,77
7	Vernolato	8,434	0,401	0,420	0,499	0,479	0,512	0,512	0,535	0,542	0,528	0,485	0,491	9,63
8	Dimetilftalato	8,486	1,456	1,328	1,330	1,307	1,335	1,389	1,417	1,417	1,340	1,241	1,356	4,68
9	Etridiazol	8,528	NA	0,169	0,186	0,191	0,183	0,182	0,198	0,196	0,194	0,181	0,187	4,92
10	2,6-dinitrotolueno	8,628	0,212	0,222	0,220	0,220	0,242	0,249	0,267	0,282	0,285	0,263	0,246	11,06
11	Pebulato	8,633	0,565	0,617	0,542	0,543	0,606	0,635	0,645	0,650	0,620	0,565	0,599	6,93
12	Acenaftileno	8,769	1,868	1,893	1,954	1,912	1,984	2,083	2,134	2,152	2,045	1,887	1,991	5,32
13	Cloroneb	9,309	0,424	0,471	0,422	0,438	0,489	0,466	0,491	0,484	0,460	0,422	0,457	6,09
14	2-clorobifenilo (BZ 1)	9,367	1,100	1,125	1,114	1,049	1,085	1,094	1,090	1,101	1,041	0,955	1,075	4,61
15	Tebuthiuron	9,561	0,376	0,343	0,387	0,345	0,398	0,412	0,451	0,465	0,484	0,447	0,411	12,07
16	2,4-dinitrotolueno	9,755	0,220	0,274	0,267	0,266	0,275	0,300	0,346	0,374	0,387	0,360	0,307	18,26
17	Molinato	9,959	0,552	0,579	0,550	0,610	0,616	0,656	0,680	0,677	0,657	0,601	0,618	7,88
18	Dietilftalato	10,625	NA	NA	1,721	1,516	1,395	1,387	1,422	1,415	1,365	1,250	1,434	9,57
19	Fluoreno	10,814	1,208	1,336	1,268	1,237	1,358	1,381	1,432	1,443	1,370	1,266	1,330	6,11
20	Propacloro	10,95	0,614	0,678	0,669	0,599	0,652	0,694	0,732	0,738	0,718	0,663	0,676	6,93
21	Etoprofos	11,438	0,203	0,218	0,209	0,222	0,240	0,265	0,288	0,289	0,287	0,266	0,249	13,86
22	Cicloato	11,49	0,721	0,719	0,711	0,764	0,780	0,845	0,883	0,892	0,847	0,779	0,794	8,60
23	Clorprofam	11,81	0,288	0,368	0,337	0,343	0,351	0,384	0,403	0,414	0,407	0,373	0,367	10,54
24	Trifluralina	11,894	NA	0,155	0,214	0,188	0,184	0,210	0,242	0,253	0,259	0,239	0,216	16,38
25	α-lindano	12,575	0,179	0,223	0,217	0,225	0,237	0,233	0,244	0,248	0,235	0,217	0,226	8,59
26	2,3-diclorobifenilo (BZ 5)	12,649	0,663	0,679	0,670	0,682	0,689	0,728	0,731	0,750	0,705	0,657	0,695	4,57
27	Hexaclorobenceno	12,67	0,474	0,427	0,434	0,447	0,457	0,476	0,476	0,492	0,456	0,421	0,456	5,21
28	Atraton	13,047	0,176	0,132	0,151	0,163	0,164	0,169	0,188	0,188	0,190	0,176	0,170	10,83
29	Prometona	13,246	0,133	0,137	0,142	0,137	0,146	0,153	0,170	0,168	0,165	0,154	0,150	9,04
30	Simazina	13,246	NA	0,103	0,114	0,102	0,112	0,122	0,131	0,130	0,129	0,118	0,118	9,35
31	Atrazina*	13,403	0,196	0,210	0,227	0,208	0,241	0,255	0,270	0,269	0,259	0,240	0,237	11,19
32	β-lindano	13,388	0,129	0,115	0,131	0,125	0,130	0,138	0,150	0,148	0,140	0,130	0,134	7,94
33	Pentaclorofenol [†]	13,445	NA	0,092	0,094	0,100	0,124	0,136	0,159	0,160	0,160	0,149	0,130	22,10
34	Propazina	13,529	NA	0,163	0,173	0,158	0,181	0,184	0,195	0,196	0,187	0,165	0,178	7,90
35	γ-lindano	13,676	0,122	0,131	0,113	0,126	0,127	0,126	0,135	0,131	0,124	0,116	0,125	5,53
36	Pronamida	13,975	0,229	0,310	0,297	0,300	0,302	0,326	0,355	0,366	0,364	0,340	0,319	12,96

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (ng/µl)										FR promedio	DER (%)
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Clorotalonil	14,179	Regresión lineal											
38	Fenantreno	14,184	1,134	1,253	1,218	1,175	1,225	1,221	1,278	1,252	1,197	1,119	1,207	4,28
39	Antraceno	14,373	1,105	1,103	1,108	1,105	1,160	1,208	1,286	1,264	1,210	1,128	1,168	5,97
40	Terbacil	14,436	NA	0,169	0,218	0,177	0,201	0,215	0,249	0,255	0,254	0,240	0,220	14,80
41	Metilparaoxón	14,441	0,133	0,135	0,166	0,155	0,172	0,185	0,222	0,232	0,247	0,233	0,188	22,64
42	delta-lindano	14,62	NA	0,119	0,109	0,105	0,122	0,116	0,122	0,121	0,116	0,109	0,115	5,55
43	2,4',5-triclorobifenilo (BZ 29)	15,107	0,308	0,322	0,328	0,319	0,338	0,345	0,361	0,354	0,335	0,314	0,333	5,26
44	Alacloro*	15,867	NA	0,183	0,190	0,178	0,181	0,197	0,216	0,215	0,210	0,197	0,196	7,40
45	Simetrina	16,009	NA	0,188	0,216	0,211	0,238	0,257	0,293	0,296	0,291	0,274	0,252	15,96
46	Heptacloro	16,072	0,148	0,160	0,153	0,142	0,159	0,170	0,177	0,179	0,173	0,165	0,163	7,70
47	Ametrina	16,156	NA	0,147	0,164	0,189	0,178	0,198	0,226	0,225	0,220	0,207	0,195	14,41
48	Prometrina	16,26	NA	0,118	0,156	0,156	0,168	0,183	0,204	0,204	0,200	0,187	0,175	16,33
49	Terbutrina	16,669	NA	0,129	0,145	0,164	0,187	0,195	0,220	0,221	0,223	0,207	0,188	18,47
50	Bromacil	16,737	0,133	0,181	0,157	0,159	0,189	0,194	0,221	0,227	0,263	0,244	0,197	21,07
51	Dibutilfitalato	16,916	1,879	1,609	1,249	1,221	1,295	1,367	1,492	1,491	1,431	1,344	1,438	13,66
52	2,2',4,4' Tetraclorobifenilo (BZ 47)	16,968	0,223	0,238	0,230	0,236	0,250	0,261	0,261	0,262	0,252	0,236	0,245	5,79
53	Metolacloro	17,104	0,441	0,534	0,531	0,522	0,551	0,587	0,643	0,639	0,626	0,590	0,566	11,12
54	Clorpirifós	17,194	0,154	0,138	0,143	0,141	0,148	0,155	0,167	0,163	0,158	0,148	0,152	6,22
55	Aldrina	17,235	NA	0,131	0,103	0,102	0,106	0,103	0,109	0,104	0,099	0,093	0,099	24,39
56	DCPA	17,324	0,234	0,249	0,243	0,250	0,275	0,270	0,286	0,282	0,271	0,252	0,261	6,74
57	Cianacina	17,351	NA	0,030	0,066	0,061	0,067	0,070	0,078	0,077	0,074	0,069	0,063	26,53
58	Triadimefon	17,56	0,369	0,302	0,316	0,308	0,321	0,344	0,374	0,377	0,365	0,343	0,342	8,42
59	Difenamida	17,922	0,499	0,509	0,533	0,519	0,573	0,584	0,650	0,650	0,631	0,589	0,574	10,01
60	MGK-264a ⁺	17,99	NA	0,252	0,329	0,316	0,330	0,360	0,381	0,387	0,432	0,404	0,339	20,86
61	MGK-264b ⁺	18,404	0,138	0,132	0,157	0,161	0,171	0,190	0,202	0,206	0,201	0,189	0,175	15,42
62	Heptacloroepóxido	18,499	0,078	0,112	0,092	0,090	0,088	0,091	0,093	0,091	0,089	0,083	0,091	9,79
63	2,2',3',4,6-Pentaclorobifenilo (BZ 98)	18,64	0,151	0,178	0,180	0,173	0,185	0,192	0,196	0,194	0,185	0,174	0,181	7,34
64	gamma-clordano	19,28	0,094	0,112	0,130	0,126	0,129	0,143	0,151	0,152	0,146	0,136	0,132	13,86
65	Tetraclorvinfós	19,463	0,287	0,217	0,231	0,219	0,226	0,245	0,277	0,282	0,288	0,267	0,254	11,55
66	Butacloro	19,589	0,195	0,188	0,196	0,206	0,219	0,224	0,257	0,261	0,262	0,243	0,225	12,83
67	Pireno	19,6	1,396	1,449	1,384	1,252	1,304	1,305	1,374	1,350	1,291	1,205	1,331	5,51
68	Endosulfán I	19,683	Regresión lineal											
69	alpha-clordano	19,689	0,087	0,104	0,117	0,116	0,123	0,129	0,132	0,129	0,126	0,117	0,118	11,71
70	trans-nonacloro	19,767	0,133	0,145	0,153	0,159	0,159	0,168	0,179	0,177	0,168	0,158	0,160	8,79
71	Napropamida	19,972	0,362	0,368	0,370	0,357	0,377	0,424	0,472	0,476	0,467	0,435	0,411	11,99
72	Triciclazol	20,181	0,163	0,164	0,213	0,192	0,218	0,241	0,273	0,278	0,272	0,253	0,227	19,30
73	p,p'-DDE	20,433	0,242	0,198	0,218	0,229	0,233	0,239	0,253	0,250	0,242	0,225	0,233	7,03
74	Dieldrina	20,538	0,270	0,215	0,215	0,213	0,217	0,225	0,234	0,227	0,220	0,205	0,224	8,10
75	2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenilo (BZ 154)	20,601	0,210	0,160	0,194	0,197	0,207	0,211	0,222	0,216	0,206	0,193	0,202	8,76

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (ng/µl)										FR promedio	DER (%)
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
76	Endrina	21,193	0,059	0,060	0,062	0,047	0,055	0,051	0,060	0,057	0,056	0,053	0,056	8,50
77	Clorobencilato	21,492	0,259	0,280	0,303	0,289	0,316	0,341	0,375	0,377	0,376	0,354	0,327	13,34
78	Endosulfán II	21,544	NA	0,023	0,023	0,024	0,029	0,030	0,033	0,033	0,032	0,030	0,029	14,44
79	4,4'-DDD	21,749	0,366	0,341	0,353	0,355	0,377	0,394	0,432	0,431	0,416	0,390	0,386	8,46
80	Endrina aldehído	22	0,108	0,055	0,080	0,062	0,065	0,077	0,079	0,079	0,077	0,072	0,076	19,13
81	Norflurazona	22,614	NA	0,203	0,189	0,197	0,204	0,226	0,259	0,269	0,272	0,251	0,230	14,38
82	Endosulfán sulfato	22,734	Regresión lineal											
83	Ftalato de bencilo y butilo	22,818	0,416	0,438	0,453	0,448	0,499	0,536	0,597	0,599	0,597	0,555	0,514	14,06
84	p,p'-DDT	22,918	0,248	0,239	0,264	0,267	0,292	0,321	0,353	0,362	0,360	0,336	0,304	15,75
85	Hexazinona	23,054	0,403	0,472	0,484	0,488	0,522	0,563	0,621	0,642	0,626	0,584	0,541	14,63
86	Di(2-etilhexil)adipato	23,452	0,455	0,371	0,420	0,497	0,485	0,534	0,611	0,635	0,629	0,588	0,523	17,61
87	2,2',3,3',4,4',6-Hexaclorobifenilo (BZ 171)	24,375	0,145	0,156	0,163	0,159	0,160	0,168	0,178	0,176	0,172	0,160	0,164	6,10
88	Benz[a]antraceno	24,401	1,510	1,301	1,219	1,146	1,125	1,184	1,238	1,246	1,212	1,127	1,231	9,19
89	Criseno	24,522	1,162	1,218	1,181	1,094	1,139	1,200	1,249	1,249	1,189	1,106	1,179	4,59
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octaclorobifenilo (BZ 200)	24,538	NA	0,243	0,236	0,258	0,239	0,252	0,257	0,254	0,243	0,225	0,245	4,47
91	Metoxicloro	24,658	0,537	0,535	0,525	0,528	0,610	0,655	0,727	0,757	0,760	0,706	0,634	15,63
92	Di(2-etilhexil)ftalato	25,334	1,035	0,817	0,706	0,697	0,732	0,817	0,910	0,959	0,955	0,890	0,852	13,71
93	Fenarimol	26,309	0,159	0,154	0,166	0,153	0,172	0,189	0,212	0,225	0,222	0,208	0,186	15,50
94	Cis-permetrina	27,405	0,278	0,242	0,269	0,267	0,286	0,312	0,360	0,379	0,389	0,361	0,314	17,01
95	Trans-permetrina	27,625	0,606	0,593	0,562	0,599	0,678	0,756	0,855	0,901	0,904	0,840	0,729	18,84
96	Benzo[b]fluoranteno	28,322	1,138	1,080	1,032	1,095	1,121	1,210	1,301	1,327	1,276	1,198	1,178	8,55
97	Benzo[k]fluoranteno	28,422	0,986	1,110	1,135	1,089	1,178	1,262	1,339	1,243	1,296	1,208	1,185	9,04
98	Benzo[a]pireno	29,376	1,009	1,055	0,932	1,031	1,096	1,156	1,224	1,263	1,227	1,157	1,115	9,73
99	Fluridona	29,643	NA	0,451	0,554	0,490	0,582	0,661	0,794	0,861	0,819	0,745	0,662	22,69
100	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	32,799	1,126	1,060	1,142	1,035	1,146	1,239	1,331	1,386	1,334	1,233	1,203	10,02
101	Dibenz[a,h]antraceno	32,935	0,993	1,078	1,041	1,119	1,189	1,299	1,375	1,442	1,362	1,262	1,216	12,76
102	Benzo[g,h,i]perileno	33,496	1,226	1,197	1,249	1,208	1,253	1,363	1,432	1,497	1,381	1,253	1,306	7,98

* Niveles de concentración de atrazina y alacloro: 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0, 5,07, 10, 20 y 30,67 ng/µl.

† Niveles de concentración del pentaclorofenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 10, 20, 40 y 60 ng/µl.

‡ Niveles de concentración estimados del MGK-264a y b: 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5,0 y 7,67 ng/µl.

Tabla A2. Tiempos de retención y concentraciones calculadas para los compuestos diana mediante regresión lineal.

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (ng/µl)											
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Clorotalonil	14,179	NA	0,039	0,117	0,193	0,495	1,017	2,710	4,948	10,513	14,648		
		$y = 0,053290x - 0,001789$; ponderación 1/x; $R^2 = 0,9978$												
68	Endosulfán I	19,683	NA	0,054	0,106	0,193	0,537	1,066	2,747	5,250	10,149	14,584		
		$y = 0,007419x - 7,778928 \times 10^{-5}$; ponderación 1/x; $R^2 = 0,9977$												
82	Endosulfán sulfato	22,734	0,022	0,037	0,110	0,186	0,518	1,035	2,661	5,258	10,254	14,621		
		$y = 0,013198x - 2,280692 \times 10^{-4}$; ponderación 1/x; $R^2 = 0,9981$												

Tabla A3. Tiempos de retención, factores de respuesta, factor de respuesta promedio y % de DER para compuestos análogos, cuyas concentraciones se mantuvieron en 5 ng/µl, mientras que los compuestos diana oscilaron entre 0,02 y 15 ng/µl.

N.º	Análogos	TR (min)	Nivel de concentración (ng/µl)										FR promedio	DER (%)
			1 (5)	2 (5)	3 (5)	4 (5)	5 (5)	6 (5)	7 (5)	8 (5)	9 (5)	10 (5)		
S1	1,3-dimetil-2-nitrobenzono	6,086	0,291	0,300	0,289	0,294	0,292	0,291	0,301	0,294	0,299	0,293	0,294	1,47
S2	Pireno-d ₁₀	19,537	1,106	1,112	1,115	1,101	1,107	1,113	1,111	1,113	1,109	1,120	1,111	0,49
S3	Trifenil fosfato	23,515	0,258	0,251	0,246	0,242	0,271	0,266	0,263	0,247	0,269	0,271	0,258	4,29
S4	Perileno-d ₁₂	29,586	1,024	1,029	1,002	1,021	1,022	1,069	1,039	1,050	1,068	1,077	1,040	2,39

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 14 de febrero de 2019
5994-0646ES

