

Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles por cromatografía de gases/espectrometría de masas con hidrógeno como gas portador y la fuente HydroInert

Autora

Dra. Angela Smith Henry
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) es una técnica esencial para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) en matrices medioambientales. La reciente presión sobre el suministro de helio (He) ha obligado a las organizaciones a investigar de forma activa el uso de hidrógeno (H_2) como gas portador; sin embargo, para la mayoría de los análisis por GC/MS, esto reduce la sensibilidad y provoca reacciones de hidrogenación o decloración en las fuentes. La fuente Agilent HydroInert permite realizar análisis con un amplio intervalo de calibración (de 0,1 a 100 $\mu\text{g/ml}$) y cumple los criterios de calibración del método 8270 de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de EE. UU. utilizando H_2 como gas portador.

Introducción

La GC/MS está considerada como la técnica analítica de referencia para el análisis de SVOC. Las autoridades reguladoras han establecido métodos y criterios de eficiencia para el análisis de SVOC identificados como contaminantes en matrices medioambientales e industriales. Por ejemplo, el método 8270 de la EPA de EE. UU. (versiones 8270D y 8270E) incluye una lista de más de 200 compuestos adecuados para el análisis por GC/MS en extractos de residuos sólidos, suelos, aire y agua^{1,2}. Los SVOC del método 8270 están agrupados en varias clases de analitos, como ácidos, bases, compuestos neutros e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH); además, el método contiene especificaciones y requisitos detallados para el análisis cuantitativo de SVOC.

La disponibilidad de helio (He) constituye un problema desde hace años y últimamente ha aumentado notablemente el interés por hacer una transición hacia el uso de otros gases portadores, como el hidrógeno (H₂). Sin embargo, en los sistemas de MS actuales existen problemas de hidrogenación de ciertos grupos funcionales (por ejemplo, los grupos nitro) o de decoloración de compuestos muy clorados; estos problemas alterarían los espectros de masas de los picos del cromatograma de corriente iónica total (TIC) y darían lugar a una posible identificación incorrecta de los compuestos. Una fuente extractora de nuevo diseño para el sistema de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus resuelve estos problemas asociados al H₂ y contribuye a mejorar la eficiencia al usar H₂ como gas portador en aplicaciones de GC/MS. La fuente HydroInert utiliza H₂ como gas portador, mantiene la fidelidad de los espectros de masas y permite que los usuarios puedan seguir usando las bibliotecas de espectros de masas obtenidos con He y los métodos cuantitativos empleados para el He.

En esta nota de aplicación se demuestra la capacidad de la fuente HydroInert para posibilitar el uso de H₂ como gas portador y, a la vez, preservar los grupos funcionales críticos, como los grupos nitro y los halógenos. El mantenimiento de la fidelidad de los espectros de masas supone un avance para el uso de H₂ como gas portador en sistemas de GC/MS, sobre todo para análisis medioambientales como los asociados al método 8270 de la EPA. Asimismo, se ha desarrollado un método que ofrece una sensibilidad similar a la obtenida en el análisis con He como gas portador y consigue un intervalo de calibración de 0,1 a 100 µg/ml para la mayoría de los compuestos, de tal forma que menos del 20 % de los compuestos requiere un ajuste por regresión lineal.

Experimento

Se seleccionó una serie de mezclas de patrones en solución que contenían 119 compuestos de interés y sustitutos para proporcionar una mezcla representativa de ácidos, bases y compuestos neutros, además de incluir varias clases de compuestos, desde los nitrofenoles hasta los PAH. La concentración en las nueve mezclas de patrones en solución de los analitos de interés era de 2.000 µg/ml; las referencias de dichas mezclas de patrones en solución son las siguientes: SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 y US-211. Para preparar la solución patrón final de piridina de 1.000 µg/ml se partió de un patrón puro. La mezcla de patrones de sustitución (referencia ISM-332) contenía seis compuestos con una concentración de 2.000 µg/ml; dichos compuestos se indican en la Tabla 1. Se utilizó una mezcla de patrones internos de seis PAH deuterados (referencia ISM-560) para la recuperación y la calibración. Las mezclas de patrones en solución se combinaron y diluyeron en diclorometano a fin de obtener una solución patrón final de 200 µg/ml. La solución patrón final se diluyó a fin de obtener las siguientes concentraciones nominales de compuestos de interés y sustitutos para los patrones de calibración: 0,1, 0,2, 0,5, 0,8, 1, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75 y 100 µg/ml. Se añadieron patrones internos a cada patrón de calibración a un nivel de concentración de 40 µg/ml. La Tabla 1 muestra los compuestos usados en este estudio. Los números de los compuestos de la Tabla 1 se asignaron en función del orden de retención de los compuestos de interés y sustitutos; los patrones internos aparecen al final de la tabla, sin tener en cuenta el orden de retención.

El patrón de sintonización (referencia GCM-150), que contenía una mezcla de bencidina, pentaclorofenol, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT) y decafluorotriphenilfosfina (DFTPP), se diluyó hasta una concentración de 25 µg/ml y se utilizó para obtener los ajustes de calibración y sintonización del sistema de MS.

Se preparó una mezcla compuesta de suelos extraídos con diclorometano para el análisis conforme al método 8270 de la EPA. La mezcla era un residuo de matriz representativo y habitual en el laboratorio, y se adquirió a Pace Analytical (Mt. Juliet, TN (EE. UU.)).

Tabla 1. Analitos de interés, patrones de sustitución y patrones internos.

N.º	Compuesto	N.º	Compuesto	N.º	Compuesto
1	N-Nitrosodimetilamina	43	4-Cloro-3-metilfenol	85	Pentaclorofenol
2	Piridina	44	2-Metilnaftaleno	86	Pentacloronitrobenzoceno
3	2-Picolina	45	Hexaclorociclopentadieno	87	Propizamida
4	N-Nitroso-N-metiletilamina	46	1,2,4,5-Tetraclorobenceno	88	Dinoseb
5	Metanosulfonato de metilo	47	2,4,6-Triclorofenol	89	Disulfotón
6	2-Fluorofenol	48	2,4,5-Triclorofenol	90	Fenantreno
7	N-Nitrosodietilamina	49	2-Fluorobifenilo (patrón de sustitución)	91	Antraceno
8	Metanosulfonato de etilo	50	2-Cloronaftaleno	92	Metil paratión
9	Fenol-d ₆ (patrón de sustitución)	51	1-Cloronaftaleno	93	Dibutilftalato
10	Fenol	52	2-Nitroanilina	94	Paratión
11	Anilina	53	Dimetilftalato	95	4-Nitroquinolina-1-óxido
12	bis(2-Cloroetil) éter	54	2,6-Dinitrotolueno	96	Fluoranteno
13	2-Clorofenol	55	Acenaftileno	97	Bencidina
14	1,3-Diclorobenceno	56	<i>m</i> -Nitroanilina	98	Pireno
15	1,4-Diclorobenceno	57	Acenafteno	99	Aramita
16	Alcohol bencílico	58	2,4-Dinitrofenol	100	<i>p</i> -Terfenilo-d ₁₄ (patrón de sustitución)
17	1,2-Diclorobenceno	59	4-Nitrofenol	101	Aramita II
18	2-Metilfenol (<i>o</i> -cresol)	60	Pentaclorobenceno	102	<i>p</i> -Dimetilaminoazobenceno
19	bis(2-Cloro-1-metiletil) éter	61	2,4-Dinitrotolueno	103	Clorobencilato
20	1-Nitrosopirrolidina	62	Dibenzofurano	104	3,3'-Dimetilbencidina
21	<i>p</i> -Cresol	63	1-Naftalenamina	105	Ftalato de bencilo y butilo
22	N-Nitrosodi- <i>n</i> -propilamina	64	2,3,4,6-Tetraclorofenol	106	3,3'-Diclorobencidina
23	Acetofenona	65	2-Naftalenamina	107	Benz[a]antraceno
24	4-Nitrosomorfolina	66	Dietilftalato	108	Criseno
25	<i>o</i> -Toluidina	67	Tionazina	109	bis(2-Etilhexil)ftalato
26	Hexacloroetano	68	Fluoreno	110	Di- <i>n</i> -octilftalato
27	Nitrobenzoceno- d ₅ (patrón de sustitución)	69	4-Clorofenil fenil éter	111	7,12-Dimetilbenz[a]antraceno
28	Nitrobenzoceno	70	5-Nitro- <i>o</i> -toluidina	112	Benzo[b]fluoranteno
29	N-Nitrosopiperidina	71	4-Nitroanilina	113	Benzo[k]fluoranteno
30	Isoforona	72	2-Metil-4,6-dinitrofenol	114	Benzo[a]pireno
31	2-Nitrofenol	73	Difenilamina	115	3-Metilcolantreno
32	2,4-Dimetilfenol	74	Azobenceno	116	Dibenz[a,j]acridina
33	Ácido benzoico	75	2,4,6-Tribromofenol	117	Indeno(1,2,3-c,d)pireno
34	bis(2-Cloroetoxi)metano	76	Sulfotep	118	Dibenz[a,h]antraceno
35	2,4-Diclorofenol	77	Dialato I	119	Benzo[g,h,i]perileno
36	1,2,4-Triclorobenceno	78	Dialato II	120	1,4-Diclorobenceno-d ₄ (patrón interno)
37	Naftaleno	79	Forato	121	Naftaleno-d ₈ (patrón interno)
38	<i>a,a</i> -Dimetilfenetilamina	80	Fenacetina	122	Acenaftaleno-d ₁₀ (patrón interno)
39	<i>p</i> -Cloroanilina	81	4-Bromofenil fenil éter	123	Fenantreno-d ₁₀ (patrón interno)
40	2,6-Diclorofenol	82	Hexaclorobenceno	124	Criseno-d ₁₂ (patrón interno)
41	Hexaclorobutadieno	83	Dimetoato	125	Perileno-d ₁₂ (patrón interno)
42	N-Nitrosodibutilamina	84	4-Aminobifenilo		

Métodos instrumentales

El sistema de GC Agilent 8890 se configuró con una columna Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert (referencia 121-5523UI) y se acopló a un sistema de MS Agilent 5977B Inert Plus con una fuente Agilent HydroInert. En la Tabla 2 se resumen los instrumentos de GC/MS y los consumibles utilizados en este estudio. Los parámetros de los métodos de GC y MSD (Tabla 3) se han optimizado con el fin de conseguir que el método tenga una duración de 12 minutos, manteniendo al mismo tiempo la resolución requerida para los pares de isómeros y siguiendo las directrices del método 8270 de la EPA respecto a los parámetros de los métodos, como el intervalo y la velocidad de barrido.

Instrumentos

Tabla 2. Instrumentos y consumibles para GC y MSD.

Parámetro	Valor
GC	Sistema de GC Agilent 8890
MS	Sistema de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus
Fuente	Fuente Agilent HydroInert con lente de extracción HydroInert de 9 mm
Jeringa	Jeringa para muestreador automático Agilent Blue Line, 10 µl, émbolo con punta de PTFE (referencia G4513-80203)
Columna	Agilent DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,36 µm (referencia 121-5523UI)
Liner de inyector	Liner de inyector Agilent Ultra Inert, split, baja caída de presión, lana de vidrio (referencia 5190-2295)

Condiciones de los instrumentos

Tabla 3. Condiciones de los instrumentos de GC y MSD.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 µl
Inyector	230 °C Split 10:1
Programa de temperatura de la columna	40 °C (mantener 0 min), 30 °C/min hasta 320 °C (mantener 2 min)
Gas portador y flujo	H ₂ flujo constante de 1,2 ml/min
Temperatura de la línea de transferencia	320 °C
Temperatura de la fuente de iones	300 °C
Temperatura del cuadrupolo	150 °C
Barrido	de 35 a 500 m/z
Sintonización	etune.u
Factor de ganancia	0,5
Umbral	0
Muestras A/D	4

Desarrollo del método

El uso de H₂ como gas portador en lugar de He conllevó diversos desafíos a la hora de realizar análisis con un instrumento de GC/MS de cuadrupolo simple según el método 8270 de la EPA. Es necesario buscar un equilibrio entre los cambios de sensibilidad, la presión de entrada, los flujos y la capacidad y las dimensiones de la columna para conseguir el intervalo de calibración necesario (de 0,1 a 100 µg/ml) para la mayoría de los compuestos. Por ejemplo, si para el análisis habitual con He como gas portador conforme al método 8270 de la EPA se utilizaba una columna DB-5ms Ultra Inert de 30 m × 0,25 mm y 0,25 µm y se pasa a usar una columna DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm y 0,18 µm con H₂ como gas portador, esta columna de 20 m tendría alrededor del 33 % de la capacidad de la columna de 30 m, lo que exigiría modificar los parámetros de inyección para evitar la sobrecarga de la columna. Sin embargo, cuando se empleó una inyección en modo split con una relación de split de 20:1 se redujo la sensibilidad y aparecieron dificultades para alcanzar valores de concentración inyectada inferiores a 0,5 µg/ml (25 ng/ml en la columna); el uso del algoritmo etune.u no resolvió este problema. En otro método investigado, se utilizó una columna DB-5ms Ultra Inert de 30 m × 0,25 mm y 0,25 µm con inyección en modo splitless pulsado y un flujo de 1,5 ml/min. Con este método se consiguió alcanzar el límite inferior de concentración (0,1 µg/ml) para la mayoría de los compuestos, pero se produjeron problemas de picos con frente en concentraciones superiores a unos 75 µg/ml, lo que indica que existe sobrecarga; además, esto provocó un aumento de los ajustes por regresión lineal. Se probó a usar una inyección en modo split pulsado con una relación de split de 10:1 para el método de la columna de 30 m, combinada con el algoritmo de sintonización atune.u; sin embargo, al utilizar una concentración de 0,1 µg/ml no se detectó la mayoría de los compuestos. Para la columna a la que se hace referencia en este estudio (DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm y 0,36 µm), se probaron diversos parámetros de inyección, así como los algoritmos atune y etune. Los parámetros definitivos del método, que se indican en la Tabla 3, proporcionaron un equilibrio óptimo entre capacidad de la columna, sensibilidad y capacidad de obtención de resultados de calibración en el intervalo de 0,1 a 100 µg/ml. Aunque el algoritmo atune pudiera parecer la opción más recomendable, por lo general solo permitió detectar una concentración mínima de 0,2 µg/ml para la mayoría de los compuestos.

Resultados y comentarios

Fidelidad de los espectros de masas

Un problema importante del uso de H_2 como gas portador son los cambios en los espectros de masas de los compuestos con grupos nitro y los muy halogenados. En presencia de H_2 , altas temperaturas y superficies metálicas, los grupos funcionales nitro se hidrogenan y transforman en grupos amino, mientras que los compuestos muy clorados sufren de cloración; todos estos factores se dan en el espectrómetro de masas. El ejemplo siguiente sirve para mostrar las ventajas del uso de la fuente HydroInert con el nitrobenzénico. En un experimento realizado con una fuente extractora y una lente de extracción de 3 mm, se usó H_2 como gas portador; el nitrobenzénico era uno de los compuestos presentes en la mezcla (referencia SVM-122-1). La hidrogenación del nitrobenzénico (valor de m/z de 123) hace que se forme anilina (valor de m/z de 93). Al estudiar el espectro de masas del pico del TIC obtenido con H_2 como gas portador y la fuente extractora, se observó el espectro de masas de la Figura 1A. La abundancia para el valor de m/z de 93 es mayor, mientras que para el valor de m/z de 123 es menor, lo que significa que el nitrobenzénico se transforma en anilina en la fuente; la confirmación de que esto sucede en la fuente es que el espectro de masas corresponde al tiempo de retención del nitrobenzénico, que presenta una buena separación respecto a la anilina. Por otra parte, esa misma mezcla con nitrobenzénico se analizó con una fuente HydroInert (con una lente de extracción de 9 mm); como se puede observar, la distribución correspondiente a los valores de m/z de 123 y 93 en el espectro de masas es la prevista (Figura 1B), lo que indica que el nitrobenzénico no reacciona en la fuente y no se transforma en anilina. Esta comparación también puede hacerse usando los cromatogramas de iones extraídos (EIC), que se muestran en la Figura 2A (que corresponde a la transformación en la fuente extractora) y la Figura 2B (que corresponde a la fuente HydroInert, en la que no existe transformación del nitrobenzénico); tal como se observa, la relación entre los valores de m/z de 123 y 93 mejora con la fuente HydroInert, mientras que la superposición de los EIC obtenidos con la fuente extractora muestra una conversión considerable que incrementa la abundancia para el valor de m/z de 93 y genera una notable cola en el pico.

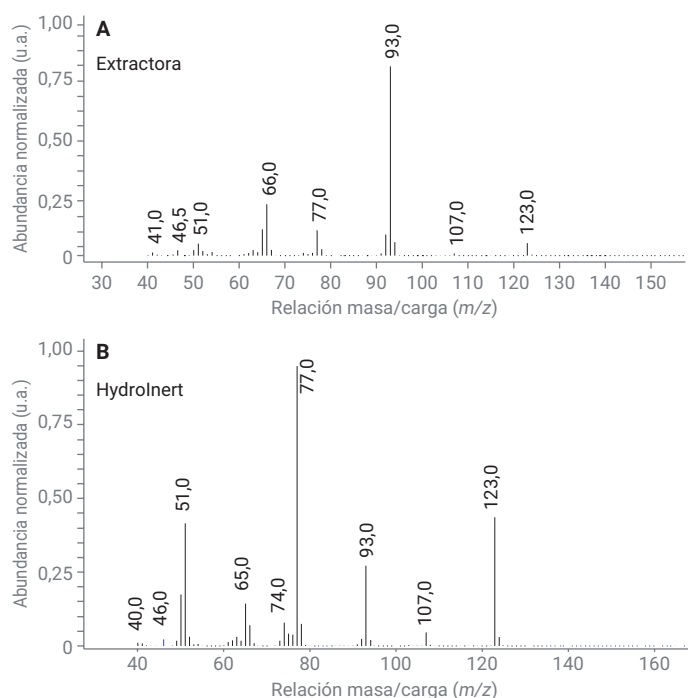


Figura 1. Espectros de masas del pico que eluye en el tiempo de retención del nitrobenzénico, obtenidos usando H_2 como gas portador y (A) la fuente extractora con una lente de extracción de 3 mm, en el que la gran abundancia del ion con un valor de m/z de 93 indica la formación de anilina por hidrogenación, y (B) la fuente Agilent HydroInert, en el que se observa una mejora del espectro de masas, que presenta una mejor correlación con el del nitrobenzénico.

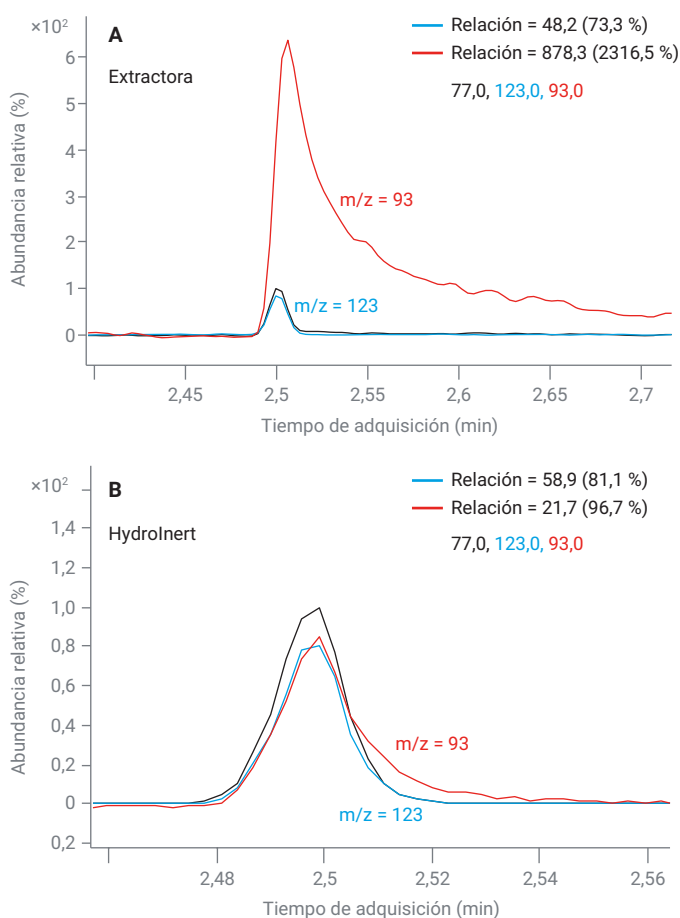


Figura 2. EIC del nitrobenzeno, obtenidos usando H₂ como gas portador y (A) la fuente extractora con una lente de extracción de 3 mm, en el que la gran abundancia del ion con un valor de m/z de 93 indica la formación de anilina por hidrogenación, y (B) la fuente Agilent HydroInert, en el que se observa una mejora de la relación entre los valores de m/z de 123 y 93.

Mezcla de sintonización para GC/MS

Un aspecto crítico del método 8270 de la EPA son los criterios de sintonización asociados a las relaciones iónicas de la DFTPP. En este método se utilizó el algoritmo etune para aumentar diez veces la señal y compensar la inyección en modo split. Para el sistema de GC/MS de cuadrupolo simple se aplicaron los criterios de relaciones iónicas de la DFTPP especificados en la Tabla 3 de los métodos 8270E y 8270D de la EPA, con el fin de evaluar la fuente HydroInert usando H₂ como gas portador^{1,2}. El método 8270D de la EPA incluye más criterios de relaciones iónicas que el método 8270E, ya que incorpora información de la tabla de criterios del método 525 de la EPA. La Tabla 4 resume las abundancias relativas de las relaciones iónicas de la DFTPP a 25 µg/ml, los criterios del método y la conformidad de las abundancias relativas determinadas respecto a los criterios; todas las abundancias relativas determinadas cumplieron los criterios de relaciones iónicas de los métodos 8270E y 8270D de la EPA.

Tabla 4. Iones de la DFTPP, criterios de abundancia de los métodos 8270D y 8270E^{1,2} de la EPA, abundancia relativa determinada y cumple/no cumple la abundancia relativa.

Masa prevista (m/z)	Criterios de abundancia iónica	Abundancia relativa determinada	Cumple/No cumple
51	* 10-80 % del valor obtenido para $m/z = 198$	38,5 %	Cumple
68	<2 % del valor obtenido para $m/z = 69$	1,0 %	Cumple
69	Presente	36,5 %	Cumple
70	<2 % del valor obtenido para $m/z = 69$	0,4 %	Cumple
127	* 10-80 % del valor obtenido para $m/z = 198$	54,4 %	Cumple
197	<2 % del valor obtenido para $m/z = 198$	0,0 %	Cumple
198	Pico base o presente * o >50 % del valor obtenido para $m/z = 442$	51,6 %	Cumple
199	5-9 % del valor obtenido para $m/z = 198$	5,0 %	Cumple
275	10-60 % del pico base	30,4 %	Cumple
365	>1 % del pico base	4,9 %	Cumple
441	<150 % del valor obtenido para $m/z = 443$ * pero <24 % del valor obtenido para $m/z = 442$	83,1 %, * 15,7 %	Cumple
442	Pico base o presente * o >50 % del valor obtenido para $m/z = 198$	100 % (pico base)	Cumple
443	15-24 % del valor obtenido para $m/z = 442$	18,9 %	Cumple

* Refleja las diferencias entre los requisitos de los métodos 8270D y 8270E de la EPA.

La limpieza del inyector y la columna siempre es un aspecto esencial para poder ejecutar correctamente el método 8270 de la EPA, sea cual sea el gas portador; se utilizaron DDT, pentaclorofenol y bencidina para controlar la degradación en el inyector y el estado de la columna. Un aumento de la degradación del DDT es indicativo de que hay que realizar el mantenimiento del inyector, mientras que el incremento de los factores de cola de la bencidina y el pentaclorofenol informa al usuario que es necesario recortar o cambiar la columna. La introducción de H₂ como gas portador puede hacer que los usuarios teman que se produzcan más reacciones de los compuestos activos, como el DDT, en el inyector; la recomendación es reducir la temperatura del inyector hasta un valor de entre 230 y 250 °C o usar un inyector de temperatura programable, como el inyector multimodal, para proteger los compuestos activos y, a la vez, poder aumentar la temperatura hasta 320 °C para eluir los PAH. En este estudio se utilizó el inyector más habitual en los laboratorios (un inyector split/splitless) con una temperatura de funcionamiento de 230 °C.

Al revisar los resultados de degradación del DDT y de los factores de cola de los compuestos correspondientes a la mezcla de sintonización para GC/MS, la degradación del DDT (%) fue del 0,2 %, mientras que los factores de cola del pentaclorofenol y la bencidina fueron de 1,2 y 1,3, respectivamente. Todos los valores cumplieron los criterios del método 8270 de la EPA; a saber, un valor de degradación del DDT (%) <20 % y factores de cola <2,0.

Criterios de calibración

Para este método de 12 minutos de duración, la calibración inicial constó de 13 puntos dentro del intervalo de concentraciones de 0,1 a 100 µg/ml. La Figura 3 muestra un TIC de los analitos de interés, los sustitutos y los patrones internos.

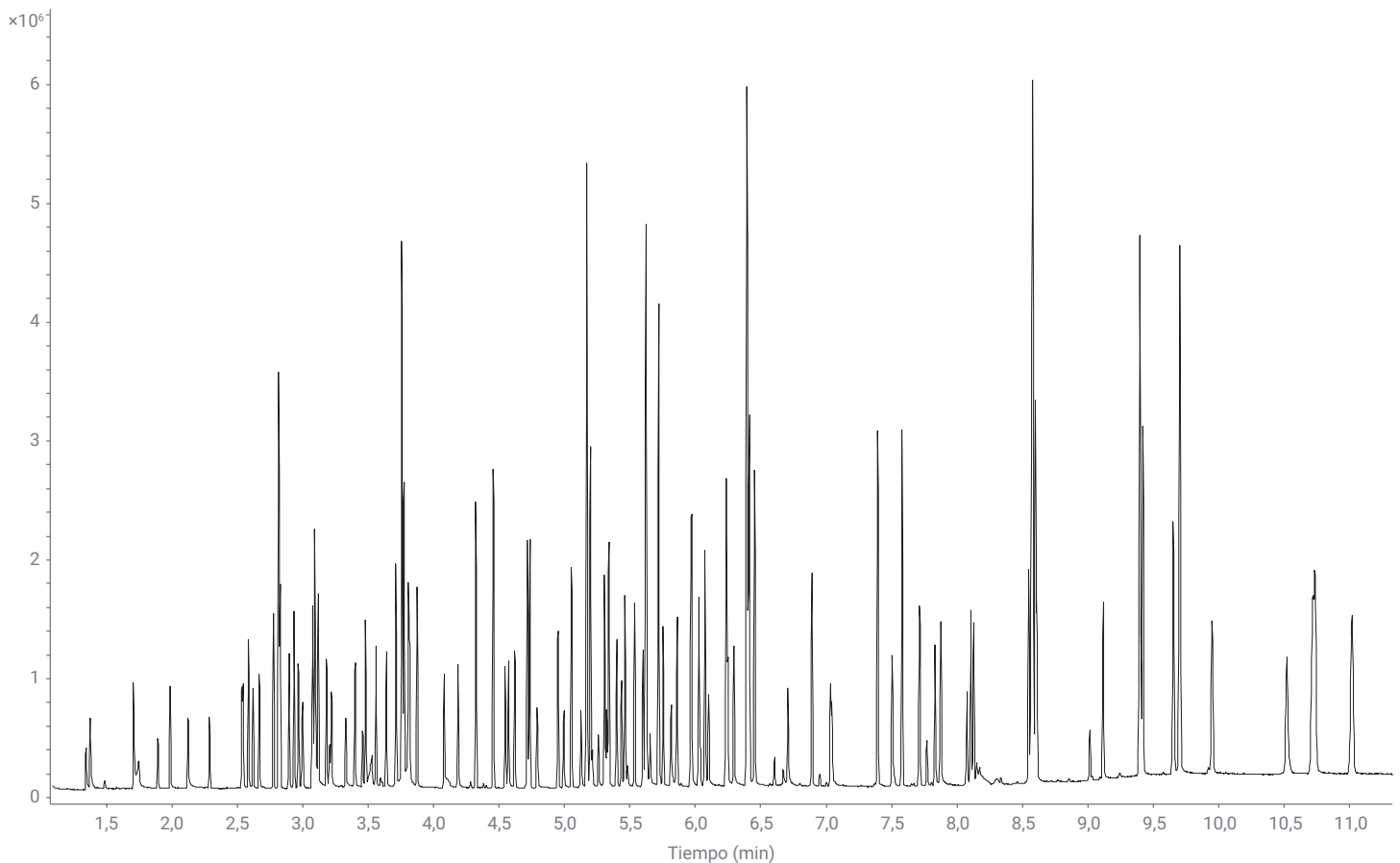


Figura 3. TIC del patrón de calibración de 20 µg/ml, que contiene 119 analitos de interés y sustitutos, y seis patrones internos, obtenido usando H₂ como gas portador y la fuente Agilent HydroInert.

Resolución de pares críticos

Para el método de menor duración y con una columna diferente, se constató una resolución de los pares críticos superior al 50 % para el fenantreno y el antraceno (*m/z* de 178 en el EIC), el benz[a]antraceno y el criseno (*m/z* de 228) y el benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno (*m/z* de 252). Los tres pares de isómeros se muestran en la

Figura 4 para un valor intermedio de concentración de 5 µg/ml: el fenantreno y el antraceno (Figura 4A) presentan resolución en la línea de base; el benz[a]antraceno y el criseno (Figura 4B) presentan resolución prácticamente en la línea de base; y el benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno (Figura 4C) presentan una resolución superior al 50 %, lo que satisface los criterios del método 8270 de la EPA.

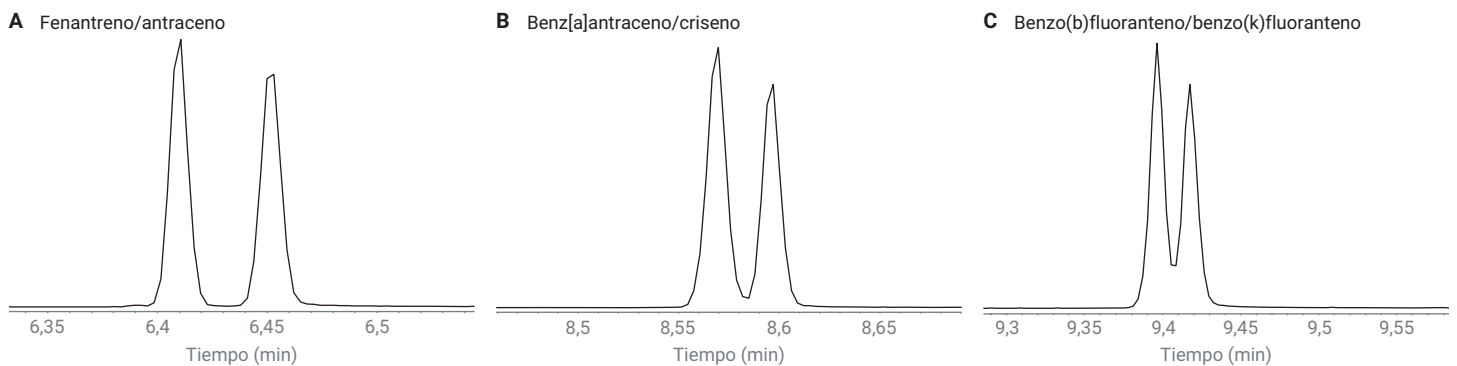


Figura 4. EIC de un patrón de concentración intermedia (5 µg/ml) correspondientes a pares críticos de isómeros: (A) fenantreno y antraceno (valor de *m/z* de 178 en el EIC); (B) benz[a]antraceno y criseno (valor de *m/z* de 228 en el EIC); y (C) benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno (valor de *m/z* de 252 en el EIC).

Comparación de los factores de respuesta asociados al uso de hidrógeno y helio como gases portadores

El mantenimiento de los factores de respuesta (FR) y la sensibilidad de los sistemas de cuadrupolo simple al realizar análisis en los que el He se sustituye por H₂ como gas portador es un aspecto que siempre genera preocupación. En la Tabla 5 se presentan los FR de los criterios orientativos del método 8270E de la EPA (Tabla 4); de un análisis por GC/MS con He como gas portador en el que se usaron una inyección en modo splitless y, posteriormente, una inyección en modo split pulsado; y de un análisis por GC/MS con H₂ como gas portador y la fuente Hydrolnert. Dado que en el método con H₂ se utiliza una inyección en modo split, la inyección en modo split pulsado con He permite una comparación adecuada, mientras que los datos obtenidos en modo splitless con He son el método convencional de análisis. Los FR del método 8270E de la EPA (Tabla 4) son criterios orientativos, y no valores exigidos para cumplir los requisitos del método; no obstante, lo ideal es que los FR sean similares a esos valores orientativos. En el análisis por GC/MS con He (inyección en modo splitless), dos compuestos tuvieron FR inferiores a los criterios orientativos: el hexacloroetano y la N-nitroso-di-*n*-propilamina; los FR de estos compuestos también son bajos en los resultados obtenidos con H₂ y la fuente Hydrolnert. En el análisis por GC/MS con H₂ y la fuente Hydrolnert, hay otros cinco compuestos cuyos FR son inferiores a los valores de los criterios orientativos; en cuatro de los casos, la desviación máxima es de 0,1 unidades. Por ejemplo, el valor orientativo del FR para el bis(2-cloroetil) éter es de 0,7, mientras que el FR obtenido por GC/MS con H₂ y la fuente Hydrolnert fue de 0,6. En los resultados del análisis por GC/MS con He e inyección en modo split pulsado, todos los FR determinados coinciden con los valores orientativos de la EPA o tienen un valor superior; no obstante, en este conjunto de datos no se incluyen los FR de los siete compuestos indicados en la Tabla 5. En total, para los resultados obtenidos por GC/MS con H₂ y la fuente Hydrolnert, únicamente 7 de los 72 compuestos incluidos en la Tabla 5 presentaron valores de FR inferiores a los valores orientativos de la EPA; la desviación máxima para cinco de ellos fue de 0,1 puntos respecto al valor de FR orientativo, mientras que otros dos valores presentaron una desviación máxima de 0,3 puntos en comparación con el valor orientativo.

Tabla 5. FR de compuestos específicos correspondientes al método 8270E de la EPA (Tabla 4 de dicho método)², al análisis por GC/MS de cuadrupolo simple con He como gas portador³, al análisis por GC/MS de cuadrupolo simple con He e inyección en modo split pulsado⁴ y al análisis por GC/MS de cuadrupolo simple con H₂ como gas portador y la fuente Agilent Hydrolnert.

Compuesto	Factores de respuesta			
	Del mét. 8270E de la EPA	GC/MS + He ³	GC/MS + He iny. split pulsado ⁴	GC/MS + H ₂ Hydrolnert
Acenafteno	0,9	1,3	1,1	1,1
Acenaftileno	0,9	1,9	2,0	1,4
Acetofenona	0,01	1,2	--	0,4
Antraceno	0,7	1,1	1,1	1,0
Benz(a)antraceno	0,8	1,4	1,3	1,5
Benzo(a)pireno	0,7	1,2	1,0	0,9
Benzo(b)fluoranteno	0,7	1,4	1,0	1,2
Benzo(g,h,i)perileno	0,5	1,1	1,1	1,0
Benzo(k)fluoranteno	0,7	1,2	1,1	1,2
bis(2-Cloroetoxi)metano	0,3	0,4	0,4	0,3
bis(2-Cloroetil) éter	0,7	0,8	1,1	0,6
bis(2-Etilhexil)ftalato	0,01	0,8	0,5	0,5
4-Bromofenil fenil éter	0,1	0,3	0,2	0,2
Butilbencilftalato	0,01	0,6	0,5	0,3
4-Cloroanilina	0,01	0,4	0,4	0,4
4-Cloro-3-metilfenol	0,2	0,3	0,2	0,2
2-Cloronaftaleno	0,8	2,4	1,2	1,0
2-Clorofenol	0,8	0,8	1,2	0,7
4-Clorofenil fenil éter	0,4	0,7	0,6	0,5
Criseno	0,7	1,2	1,2	1,1
Dibenz(a,h)antraceno	0,4	1,1	1,0	1,0
Dibenzofurano	0,8	1,7	1,7	1,5
Di- <i>n</i> -butilftalato	0,01	1,3	1,2	0,8
3,3'-Diclorobencidina	0,01	0,5	--	0,4
2,4-Diclorofenol	0,2	0,3	0,3	0,2
Dietilftalato	0,01	1,4	1,3	1,0
Dimetilftalato	0,01	1,4	1,3	1,0
2,4-Dimetilfenol	0,2	0,3	0,3	0,3
4,6-Dinitro-2-metilfenol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-Dinitrofenol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-Dinitrotolueno	0,2	0,4	0,3	0,2
2,6-Dinitrotolueno	0,2	0,3	0,3	0,2
Di- <i>n</i> -octilftalato	0,01	1,3	1,4	0,8
Fluoranteno	0,6	1,2	1,2	1,2
Fluoreno	0,9	1,3	1,3	1,2
Hexaclorobenceno	0,1	0,3	0,3	0,3
Hexaclorobutadieno	0,01	0,2	0,2	0,2
Hexaclorociclopentadieno	0,05	0,3	0,4	0,1
Hexacloroetano	0,3	0,2	0,5	0,1
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,5	1,2	1,0	1,2
Isoforona	0,4	0,6	0,5	0,4

Compuesto	Factores de respuesta			
	Del mét. 8270E de la EPA	GC/MS + He ³	GC/MS + He iny. split pulsado ⁴	GC/MS + H ₂ Hydrolnert
2-Metilnaftaleno	0,4	0,7	0,7	0,7
2-Metilfenol	0,7	0,7	1,0	0,6
4-Metilfenol	0,6	1,0	1,1	0,3
Naftaleno	0,7	1,1	1,0	1,0
2-Nitroanilina	0,01	0,4	0,3	0,2
3-Nitroanilina	0,01	0,3	0,3	0,2
4-Nitroanilina	0,01	0,3	0,3	0,2
Nitrobenceno	0,2	0,3	0,3	0,2
2-Nitrofenol	0,1	0,2	0,2	0,1
4-Nitrofenol	0,01	0,2	--	0,1
N-Nitroso-di-n-propilamina	0,5	0,4	0,7	0,4
N-Nitrosodifenilamina	0,01	2,1	0,6	0,9
2,2'-Oxibis-(1-cloropropano)	0,01	0,5	1,1	0,5
Pentaclorofenol	0,05	0,2	--	0,1
Fenantreno	0,7	1,2	1,1	1,1
Fenol	0,8	0,9	1,4	0,7
Pireno	0,6	1,3	1,3	1,2
1,2,4,5-Tetraclorobenceno	0,01	0,4	--	0,3
2,3,4,6-Tetraclorofenol	0,01	0,4	0,3	0,2
2,4,5-Triclorofenol	0,2	0,3	0,4	0,3
2,4,6-Triclorofenol	0,2	0,3	0,4	0,2

Resultados de la calibración

Se realizó una calibración de múltiples puntos con el número máximo de valores de concentración (13 valores) y se determinó el FR relativo de cada compuesto para cada concentración de calibración. Asimismo, se calcularon el FR medio, para generar la curva de calibración de cada compuesto, y la desviación estándar relativa (RSD). El criterio recomendado de conformidad es un valor de RSD porcentual del FR promedio inferior al 20 %; si esto no puede conseguirse con una calibración de seis o más puntos, habrá que realizar un ajuste por regresión lineal (o cuadrática), cuyo valor de R² deberá ser superior a 0,990. En lo que respecta a la exactitud del punto con el valor de concentración más bajo, la desviación máxima debe ser del 30 % respecto a la concentración estimada, con un mínimo de seis puntos para el ajuste de la curva. Los resultados de la calibración inicial realizada con H₂ como gas portador y la fuente Hydrolnert se incluyen en la Tabla 6.

Hubo 14 de los 119 compuestos que necesitaron ajustes por regresión lineal; también fue necesario un ajuste por regresión cuadrática. En la Tabla 6 se resumen los resultados de calibración para los 119 compuestos de interés y sustitutos, junto con los valores de RSD porcentual de los FR promedio y los valores de concentración mínimo y máximo en aquellos casos en los que los valores sean diferentes a los del intervalo completo de calibración (de 0,1 a 100 µg/ml). Más del 87 % de los compuestos cumplieron los criterios de calibración, con un valor de RSD porcentual del FR promedio inferior al 20 %. Era previsible que se produjera un aumento del número de compuestos que requirieran ajustes por regresión lineal, ya que el H₂ es más reactivo que el He. Además, la temperatura del inyector se ajustó inicialmente a un valor más bajo para evitar la formación de ácido clorhídrico a altas temperaturas y en presencia de agua en el inyector. El uso de un inyector multimodal puede mejorar los resultados para los PAH y ftalatos pesados.

Se ha detectado pérdida de sensibilidad al usar H₂ como gas portador en los sistemas existentes de espectrometría de masas. Debido a este problema, se prestó especial atención al intervalo de calibración y se verificó que la mayoría de los compuestos alcanzaran el mismo intervalo de calibración que en los análisis anteriores con He. En lo que respecta a la sensibilidad, en una aplicación anterior se analizaron 96 compuestos conforme al método 8270 de la EPA con He como gas portador en un sistema de GC/MS³. Al analizar esos compuestos con una configuración experimental idéntica (también de GC/MS), pero usando H₂ como gas portador y la fuente Hydrolnert, se obtuvo un intervalo de calibración más estrecho para 15 compuestos; en seis de los compuestos, solo un valor de concentración quedó fuera del intervalo de calibración (que comenzó en 200 ng/ml, en lugar de en 100 ng/ml), mientras que, para otros cuatro compuestos, el límite inferior del intervalo fue de 500 ng/ml. El 2,4-dinitrofenol cumplió los criterios de calibración con un FR promedio en el intervalo de 0,5 a 100 µg/ml al utilizar H₂ y la fuente Hydrolnert, mientras que los datos obtenidos con helio requerían un ajuste por regresión lineal para el mismo intervalo de calibración. Los intervalos de calibración obtenidos para el pentaclorofenol con H₂ y He también fueron idénticos (de 0,5 a 100 µg/ml), aunque los datos obtenidos con H₂ requirieron un ajuste por regresión lineal. Un aspecto positivo es que los intervalos de calibración fueron más amplios para algunos compuestos al usar H₂ y la fuente Hydrolnert; por ejemplo, para el 4-nitrofenol y el 2-metil-4,6-dinitrofenol, cuyos intervalos incluyeron un valor de concentración adicional de calibración de 100 y 200 ng/ml, respectivamente. Asimismo, estos dos compuestos no requirieron un ajuste por regresión lineal, sino que cumplieron los criterios de calibración gracias a unos valores de RSD porcentual del FR promedio del 18,7 % para el 4-nitrofenol y del 19,7 % para el 2-metil-4,6-dinitrofenol. En total, el intervalo de calibración fue más estrecho que el intervalo predeterminado (de 0,1 a 100 µg/ml) para 24 de los 119 compuestos. El uso de H₂ como gas portador y la fuente Hydrolnert permite mantener el intervalo de sensibilidad para más del 84 % de los 96 SVOC anteriormente analizados.

Tabla 6. Resultados de la calibración inicial para 119 compuestos de interés y sustitutos, realizada con H₂ como gas portador y la fuente Agilent HydroNert conforme al método 8270 de la EPA.

Nombre	Tiempo de retención (min)	FR promedio	RSD porcentual del FR prom.	R ² del ajuste de la curva	Ajuste de la curva	Patr. conc. mín. (µg/ml)	Patr. conc. máx. (µg/ml)
						Intervalo predeterm.: 0,1-100 µg/ml	
N-Nitrosodimetilamina	1,339	0,273	7,41				
Piridina	1,372	0,459	15,39			0,5	
2-Picolina	1,705	0,561	5,89				
N-Nitroso-N-metiletilamina	1,741	0,232	7,23				
Metanosulfonato de metilo	1,890	0,256	15,04				
2-Fluorofenol	1,983	0,568	5,20				
N-Nitroso-N-dietilamina	2,120	0,258	7,13				
Metanosulfonato de etilo	2,286	0,374	13,02				
Fenol-d ₆	2,532	0,667	4,93				
Fenol	2,541	0,664	6,32				
Anilina	2,583	0,968	7,50				
bis(2-Cloroetil) éter	2,617	0,616	10,72				
2-Clorofenol	2,665	0,661	8,50				
1,3-Diclorobenceno	2,774	0,773	6,96				
1,4-Diclorobenceno	2,825	0,804	7,53				
Alcohol bencílico	2,892	0,442	12,90				
1,2-Diclorobenceno	2,931	0,756	7,53				
2-Metilfenol (o-cresol)	2,965	0,559	9,73				
bis(2-Cloro-1-metiletil) éter	2,998	0,545	11,21				
1-Nitrosopirrolidina	3,068	0,260	6,02				
p-Cresol	3,074	0,333	7,00				
N-Nitrosodi-n-propilamina	3,089	0,370	12,94				
Acetofenona	3,092	0,445	6,48				
4-Nitrosomorfolina	3,095	0,107	8,43				
o-Toluidina	3,116	0,487	8,39				
Hexacloroetano	3,180	0,112	8,62				
Nitrobenceno-d ₅	3,201	0,097	10,05				
Nitrobenceno	3,216	0,197	6,59				
Nitrosopiperidina	3,325	0,132	8,87				
Isoforona	3,395	0,433	7,86				
2-Nitrofenol	3,455	0,112	11,43				
2,4-Dimetilfenol	3,480	0,295	6,34				
Ácido benzoico	3,519	0,117		0,9946	Regresión lineal	0,8	
bis(2-Cloroetoxi)metano	3,558	0,345	8,69				
2,4-Diclorofenol	3,637	0,243	13,22				
1,2,4-Triclorobenceno	3,710	0,356	10,34				
Naftaleno	3,773	0,978	8,27				
a,a-Dimetilfenetilamina	3,782	0,360		0,9976	Regresión lineal	0,2	
4-Cloroanilina	3,807	0,401	8,01				
2,6-Diclorofenol	3,816	0,232	16,62				
Hexaclorobutadieno	3,873	0,177	19,36				

Nombre	Tiempo de retención (min)	FR promedio	RSD porcentual del FR prom.	R ² del ajuste de la curva	Ajuste de la curva	Patr. conc. mín. (µg/ml)	Patr. conc. máx. (µg/ml)
						Intervalo predeterm.: 0,1-100 µg/ml	
N-Nitrosobutilamina	4,079	0,172	9,34			0,2	
4-Cloro-3-metilfenol	4,185	0,204	10,56				
2-Metilnaftaleno	4,321	0,656	6,20				
Hexaclorociclopentadieno	4,455	0,136		0,9928	Regresión lineal		
1,2,4,5-Tetraclorobenceno	4,458	0,308	19,22				
2,4,6-Triclorofenol	4,545	0,241	13,05				
2,4,5-Triclorofenol	4,570	0,288	13,13				
2-Fluorobifenilo	4,618	0,613	9,30				
1-Cloronaftaleno	4,715	1,018	9,32				
2-Cloronaftaleno	4,733	1,003	9,15				
2-Nitroanilina	4,791	0,226	14,72				
Dimetilftalato	4,948	1,005	10,34				
2,6-Dinitrotolueno	4,994	0,153	17,84			0,2	
Acenaftileno	5,051	1,362	9,04				
m-Nitroanilina	5,124	0,178	10,30				
Acenafteno	5,196	1,083	9,75				
2,4-Dinitrofenol	5,212	0,074	15,34		Regresión lineal	0,5	
4-Nitrofenol	5,260	0,143	18,74				
Pentaclorobenceno	5,305	0,428	14,62				
2,4-Dinitrotolueno	5,321	0,200	16,37				75
Dibenzofurano	5,339	1,486	9,57				
1-Naftilamina	5,396	0,655	19,57				
2,3,4,6-Tetraclorofenol	5,436	0,177		0,9912	Regresión lineal	0,5	
2-Naftilamina	5,463	0,908	8,77				
Dietilftalato	5,536	0,978	12,37			0,2	
Tionazina	5,599	0,142	16,65				
Fluoreno	5,620	1,242	9,88				
5-Nitro-o-toluidina	5,623	0,209	19,75				
4-Clorofenil fenil éter	5,623	0,530	15,50				
4-Nitroanilina	5,626	0,206		0,9943	Regresión lineal	0,2	
2-Metil-4,6-dinitrofenol	5,654	0,098	19,68			0,2	
Difenilamina	5,717	0,943	9,95				
Azobenceno	5,754	0,397	5,84				
2,4,6-Tribromofenol	5,814	0,083	19,91				
Sulfotep	5,863	0,082		0,9976	Regresión cuadrática	0,2	
Dialato I	5,963	0,144	7,38				
Forato	5,969	0,210	11,43				
Fenacetina	5,972	0,224	12,11				
4-Bromofenil fenil éter	6,026	0,197	8,23				
Dialato II	6,038	0,050	10,31				
Hexaclorobenceno	6,072	0,245	16,95				
Dimetoato	6,099	0,141	16,58				
4-Aminobifenilo	6,235	0,611	10,94				

Nombre	Tiempo de retención (min)	FR promedio	RSD porcentual del FR prom.	R ² del ajuste de la curva	Ajuste de la curva	Patr. conc. mín. (µg/ml)	Patr. conc. máx. (µg/ml)
						Intervalo predeterm.: 0,1-100 µg/ml	
Pentaclorofenol	6,235	0,101		0,9911	Regresión lineal	0,5	
Pentacloronitrobenceno	6,247	0,054	19,27			0,5	
Propizamida	6,293	0,204	14,45				
Dinoseb	6,390	0,089	19,44				
Disulfotón	6,402	0,317		0,9966	Regresión lineal	0,5	
Fenantreno	6,411	1,091	14,31				
Antraceno	6,453	1,009	11,90				
Metil paratión	6,708	0,124	10,22				
Dibutilftalato	6,889	0,840	16,44				
Paratión	7,032	0,089	12,62				
4-Nitroquinolina-1-óxido	7,044	0,064	19,82				
Fluoranteno	7,395	1,188	8,54				
Bencidina	7,504	0,544	9,47				
Pireno	7,580	1,207	8,59				
Aramita	7,710	0,044	18,03			0,2	
<i>p</i> -Terfenilo-d ₁₄	7,716	0,422	14,16				
Aramita II	7,770	0,044	12,41			0,2	
<i>p</i> -Dimetilaminoazobenceno	7,834	0,195		0,9919	Regresión lineal	0,5	
Clorobencilato	7,876	0,294	10,53				
3,3'-Dimetilbencidina	8,107	0,466	17,39				
Ftalato de bencilo y butilo	8,128	0,343		0,9926	Regresión lineal	0,5	
3,3'-Diclorobencidina	8,549	0,364		0,9939	Regresión lineal	0,5	
Benz[a]antraceno	8,570	1,443		0,9985	Regresión lineal	0,2	
Criseno	8,600	1,047	11,58				
bis(2-Etilhexil)ftalato	8,612	0,502	17,43				
Di- <i>n</i> -octilftalato	9,118	0,832	16,61				
7,12-Dimetilbenz[a]antraceno	9,397	0,376		0,9947	Regresión lineal	0,8	
Benzo[b]fluoranteno	9,400	1,198	17,62				
Benzo[k]fluoranteno	9,421	1,170	16,60				
Benzo[a]pireno	9,657	0,874	17,50				
3-Metilcolantreno	9,954	0,328		0,9905	Regresión lineal	0,8	
Dibenz[a,j]acridina	10,523	0,594		0,9908	Regresión lineal	0,8	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	10,720	1,210	19,76				
Dibenz[a,h]antraceno	10,738	1,016	19,11				
Benzo[g,h,i]perileno	11,020	1,024	17,29				

A modo de ejemplo de la conservación del intervalo de calibración completo, en la Figura 5 se comparan los intervalos lineales obtenidos para el nitrobenzono en los análisis con He como gas portador (Figura 5A) y con H₂ como gas portador y la fuente HydroInert (Figura 5B). Los valores de RSD porcentual de los FR promedio son notablemente similares entre los resultados obtenidos con He como gas portador y con H₂ como gas portador y la fuente HydroInert; en concreto, se obtuvo una RSD del 6,33 % con He como gas portador y del 6,59 % con H₂ como gas portador y la fuente HydroInert. Los iones de cualificación y el espectro primario del nitrobenzono se pueden estudiar en este conjunto de datos para verificar la uniformidad de los espectros de masas y las relaciones de los iones fragmentarios para el análisis con H₂ como gas portador y la fuente HydroInert. En la Figura 6 se muestra (A) el EIC del pico base del nitrobenzono, (B) una superposición de los EIC del pico base y los iones de

cualificación, y (C) el espectro de masas sin procesar para el octavo punto de calibración (10 µg/ml). En la Figura 6B, se ha ajustado la escala de los EIC de los iones de cualificación para adaptarla a la altura; no obstante, en la parte superior derecha de la figura se indican las relaciones entre el ion de cualificación y el pico base, así como la exactitud de la relación respecto a las relaciones de referencia del método cuantitativo. Para este método cuantitativo, la relación de referencia entre los valores de *m/z* de 93 y 77 es de 31; en la Figura 6B, la relación de 93/77 fue de 35,1, un valor que presenta una desviación inferior al 20 % respecto a la relación prevista; no se observó una conversión significativa de nitrobenzono en anilina. La ausencia de transformación del nitrobenzono y la inexistencia de hidrogenación también se observan en el espectro sin procesar de la Figura 6C, en el que el pico de la *m/z* de 93 no es más alto que los correspondientes a los valores de *m/z* de 123 o 77.

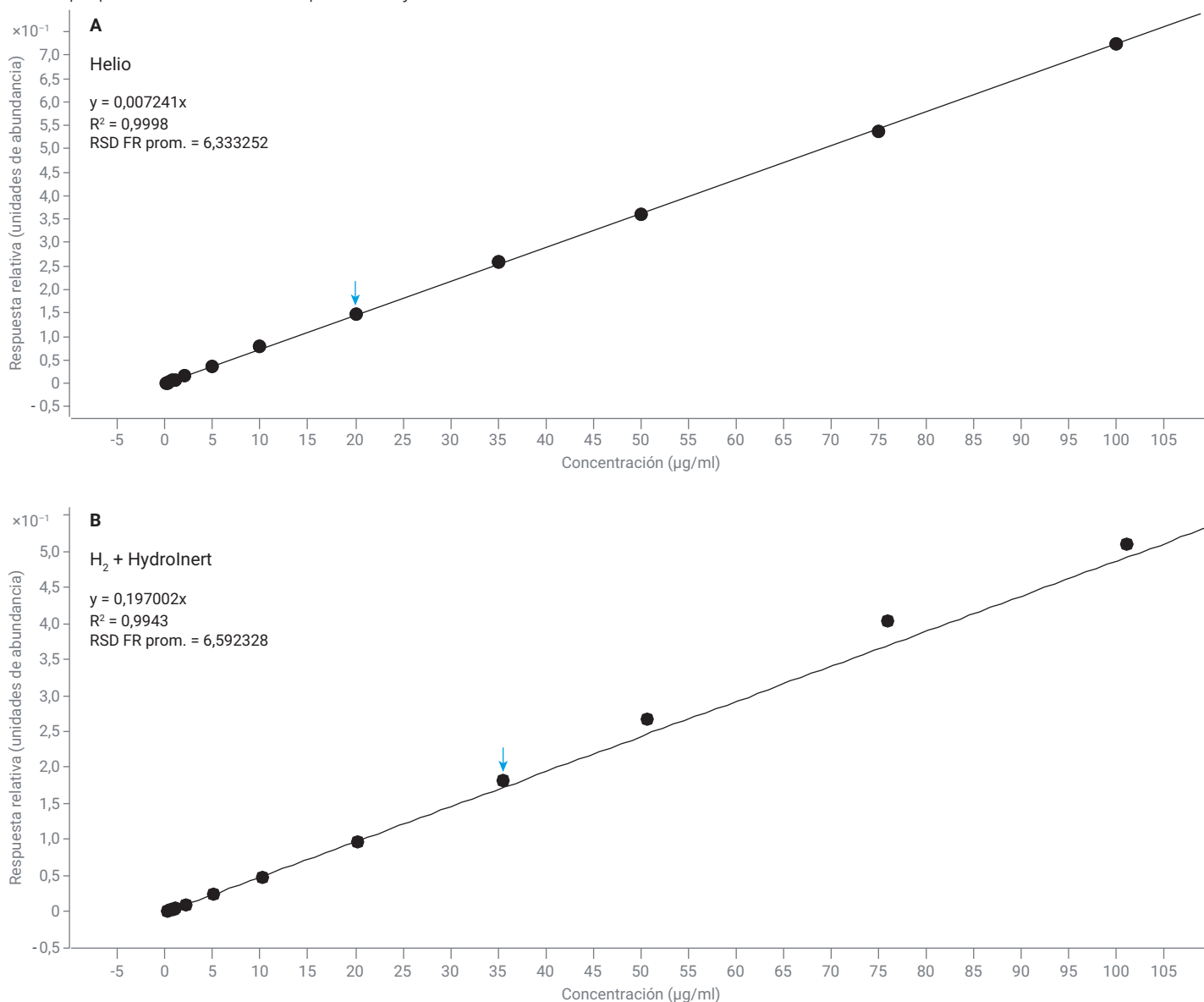


Figura 5. Intervalo lineal del nitrobenzono (de 0,1 a 100 µg/ml) obtenido con un sistema de GC/MS con (A) He y (B) H₂ como gas portador y la fuente Agilent HydroInert.

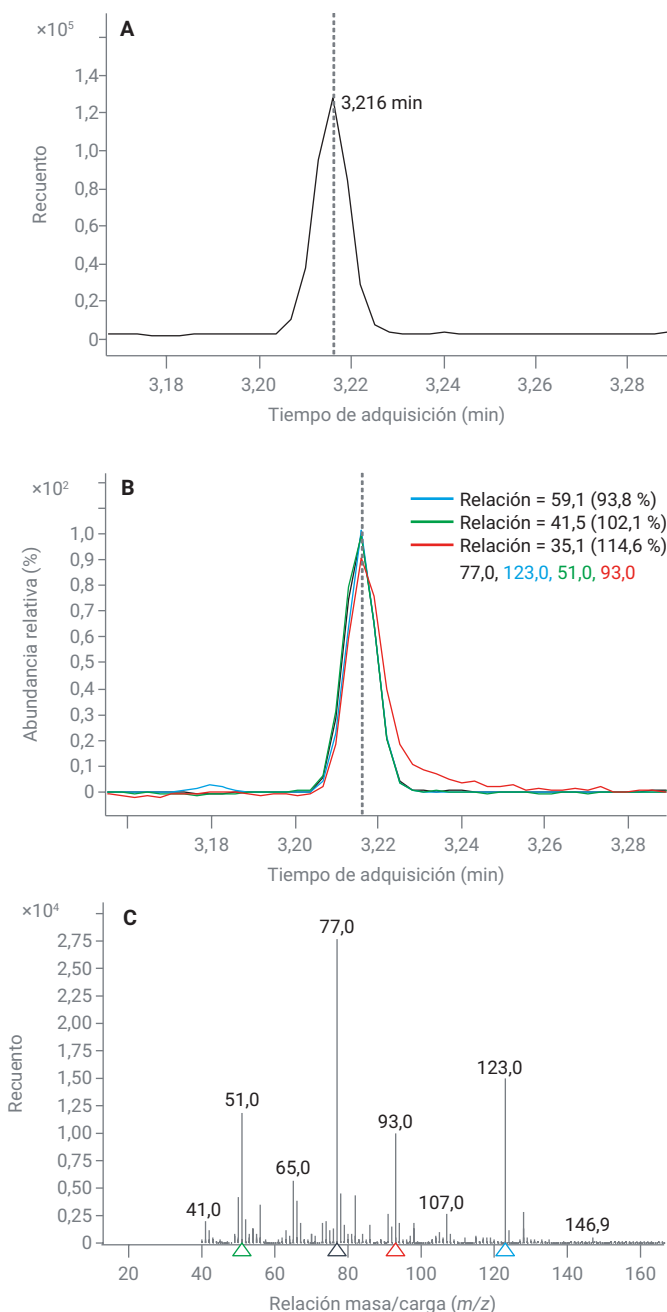


Figura 6. Información asociada al nitrobenzeno para el patrón de 10 µg/ml: (A) cromatograma de iones extraídos del pico base (valor de m/z 77 en el EIC); (B) superposición de los EIC del pico base (valor de m/z 77) y de los tres principales iones de cualificación (valores de m/z 123, 51 y 93); (C) espectro de masas primario del pico del nitrobenzeno observado a los 3,216 minutos.

Repetibilidad en una matriz de suelo

La mezcla con un gran número de compuestos para el método 8270 de la EPA también se diluyó hasta una concentración de 15 µg/ml para usarla como patrón de verificación de la calibración, ya que ese valor de 15 µg/ml no era un punto de calibración. Para estudiar la repetibilidad de la fuente Hydrolnert en un sistema de GC/MS con H₂ como gas portador, el patrón se inyectó en sándwich con 1 µl de una matriz compuesta de suelo para simular una muestra de matriz fortificada. Se hicieron nueve inyecciones repetidas. La Tabla 7 incluye los siguientes datos para cada compuesto: concentración calculada promedio de las nueve inyecciones repetidas del patrón de verificación de la calibración de 15 µg/ml en la matriz de suelo; y valor de RSD porcentual para las nueve inyecciones repetidas realizadas con la matriz de suelo. Si examinamos la concentración calculada promedio para la muestra de 15 µg/ml en la matriz, únicamente se identificaron dos compuestos fuera del margen del $\pm 20\%$ para la verificación de la calibración (en ambos casos, las concentraciones determinadas fueron más bajas): 5-nitro-*o*-toluidina y dibutilftalato. Esos dos compuestos presentan una desviación máxima del 25 % respecto al valor de la matriz fortificada de 15 µg/ml; asimismo, es posible que la matriz produzca una leve supresión de la señal. Los valores de RSD porcentual para las inyecciones repetidas de matriz de suelo son inferiores al 7 %, lo que indica que el método es robusto y coherente.

Tabla 7. Concentración promedio (nueve inyecciones repetidas) del patrón de verificación de la calibración de 15 µg/ml en la matriz de suelo y RSD porcentual correspondiente a las nueve inyecciones repetidas.

Nombre	Concentración calculada promedio en la matriz fortificada con 15 µg/ml	RSD porcentual de nueve inyecciones repetidas
N-Nitrosodimetilamina	15,6	2,21 %
Piridina	17,6	3,16 %
2-Picolina	14,9	1,35 %
N-Nitroso-N-metiletilamina	15,8	1,26 %
Metanosulfonato de metilo	15,0	2,05 %
2-Fluorofenol	15,9	1,82 %
N-Nitroso-N-dietilamina	15,6	2,53 %
Metanosulfonato de etilo	15,0	2,14 %
Fenol-d ₆	15,6	1,91 %
Fenol	15,1	1,00 %
Anilina	15,7	1,62 %
bis(2-Cloroetil) éter	15,0	1,49 %
2-Clorofenol	15,1	1,54 %
1,3-Diclorobenceno	15,0	1,11 %
1,4-Diclorobenceno	14,4	1,31 %
Alcohol bencílico	15,2	2,39 %
1,2-Diclorobenceno	15,3	1,86 %
2-Metilfenol (<i>o</i> -cresol)	15,6	1,43 %
bis(2-Cloro-1-metiletil) éter	14,4	1,91 %
1-Nitrosopirrolidina	14,9	2,73 %
<i>p</i> -Cresol	14,2	1,08 %
N-Nitrosodi- <i>n</i> -propilamina	14,6	2,71 %
Acetofenona	14,7	2,35 %

Nombre	Concentración calculada promedio en la matriz fortificada con 15 µg/ml	RSD porcentual de nueve inyecciones repetidas
4-Nitrosomorfolina	14,4	2,40 %
o-Toluidina	14,4	1,26 %
Hexacloroetano	15,0	4,80 %
Nitrobenzono-d ₅	15,0	1,53 %
Nitrobenzono	14,8	1,87 %
Nitrosopiperidina	14,5	2,32 %
Isoforona	14,7	2,52 %
2-Nitrofenol	15,4	3,43 %
2,4-Dimetilfenol	14,3	1,79 %
Ácido benzoico	14,3	6,81 %
bis(2-Cloroetoxi)metano	14,8	1,73 %
2,4-Diclorofenol	14,9	1,64 %
1,2,4-Triclorobenceno	15,0	1,31 %
Naftaleno	14,4	1,50 %
a,a-Dimetilfenetilamina	14,0	2,25 %
4-Cloroanilina	15,5	1,80 %
2,6-Diclorofenol	17,9	1,34 %
Hexaclorobutadieno	13,5	3,66 %
N-Nitrosobutilamina	14,2	2,45 %
4-Cloro-3-metilfenol	15,1	2,29 %
2-Metilnaftaleno	14,7	1,59 %
Hexaclorociclopentadieno	12,6	3,44 %
1,2,4,5-Tetraclorobenceno	14,9	2,77 %
2,4,6-Triclorofenol	15,3	1,92 %
2,4,5-Triclorofenol	15,3	1,91 %
2-Fluorobifenilo	15,5	1,47 %
1-Cloronaftaleno	14,9	1,65 %
2-Cloronaftaleno	15,3	1,64 %
2-Nitroanilina	15,4	1,75 %
Dimetilftalato	15,8	1,42 %
2,6-Dinitrotolueno	13,1	3,81 %
Acenaftileno	15,0	1,03 %
m-Nitroanilina	12,4	2,93 %
Acenafteno	14,5	1,52 %
2,4-Dinitrofenol	12,3	5,97 %
4-Nitrofenol	12,8	2,57 %
Pentaclorobenceno	16,2	1,84 %
2,4-Dinitrotolueno	15,6	2,45 %
Dibenzofurano	14,9	1,23 %
1-Naftilamina	14,1	1,28 %
2,3,4,6-Tetraclorofenol	12,7	3,86 %
2-Naftilamina	14,7	1,26 %
Dietilftalato	14,4	2,21 %
Tionazina	14,0	2,99 %
Fluoreno	14,2	1,72 %
4-Clorofenil fenil éter	14,4	2,41 %
5-Nitro-o-toluidina	11,4	4,16 %
4-Nitroanilina	14,9	3,37 %

Nombre	Concentración calculada promedio en la matriz fortificada con 15 µg/ml	RSD porcentual de nueve inyecciones repetidas
2-Metil-4,6-dinitrofenol	13,6	2,93 %
Difenilamina	15,2	0,66 %
Azobenceno	14,8	2,76 %
2,4,6-Tribromofenol	15,5	3,74 %
Sulfotep	13,1	4,28 %
Dialato I	15,6	3,38 %
Forato	14,9	2,14 %
Fenacetina	16,1	2,66 %
4-Bromofenil fenil éter	14,8	2,08 %
Dialato II	14,9	3,70 %
Hexaclorobenceno	16,9	2,73 %
Dimetoato	12,7	2,42 %
Pentaclorofenol	13,4	4,84 %
4-Aminobifenilo	16,0	2,40 %
Pentacloronitrobenzono	16,7	6,40 %
Propizamida	15,2	2,86 %
Dinoseb	13,0	3,24 %
Disulfotón	14,2	4,39 %
Fenantreno	14,5	0,88 %
Antraceno	15,0	2,01 %
Metil paratión	15,5	3,70 %
Dibutilftalato	11,5	3,70 %
Paratión	15,7	2,21 %
4-Nitroquinolina-1-óxido	16,9	2,04 %
Fluoranteno	15,0	0,95 %
Bencidina	14,0	2,76 %
Aramita	13,9	3,71 %
Aramita II	13,3	3,59 %
Pireno	14,8	1,62 %
p-Terfenilo-d ₄	15,3	1,98 %
p-Dimetilaminoazobenceno	14,0	2,05 %
Clorobencilato	14,9	1,92 %
3,3'-Dimetilbencidina	14,6	2,11 %
Ftalato de bencilo y butilo	13,8	2,51 %
3,3'-Diclorobencidina	15,8	1,90 %
Benz[a]antraceno	13,7	0,98 %
Criseno	14,5	1,31 %
bis(2-Etilhexil)ftalato	15,2	1,89 %
Di-n-octilftalato	14,3	1,30 %
7,12-Dimetilbenz[a]antraceno	12,2	1,40 %
Benzo[b]fluoranteno	14,7	1,50 %
Benzo[k]fluoranteno	15,4	2,94 %
Benzo[a]pireno	15,4	2,07 %
3-Metilcolantreno	14,6	2,77 %
Dibenz[a,j]acridina	13,0	1,58 %
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	15,8	1,44 %
Dibenz[a,h]antraceno	15,5	2,18 %
Benzo[g,h,i]perileno	15,5	1,56 %

Conclusión

Se ha desarrollado un método de análisis de SVOC con H₂ como gas portador y la fuente Agilent HydroInert que evita la hidrogenación y la dechloración de los analitos de interés, para el sistema de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus. Se cumplieron los criterios del método 8270D/E de la EPA en lo que respecta a la mezcla de sintonización para GC/MS, los criterios de sintonización para la DFTPP y la calibración inicial en el intervalo normal de trabajo (de 0,1 a 100 µg/ml) en un único análisis de 12 minutos de duración, de tal forma que menos de 15 de los 119 compuestos analizados requirieron un ajuste por regresión lineal. El mantenimiento de la fidelidad de los espectros de masas supone un avance para el uso de H₂ como gas portador en sistemas de GC/MS, sobre todo para análisis medioambientales como los asociados al método 8270 de la EPA.

Referencias

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D, *United States Environmental Protection Agency*, Revisión 4, febrero de **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E, *United States Environmental Protection Agency*, Revisión 4, junio de **2018**.
3. Smith Henry, A. Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles con liner de fritta sinterizada Agilent mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas, *nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5994-0953ES, **2019**.
4. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890GC with a 5977 Series MSD, *nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5994-1500EN, **2020**.

www.agilent.com

DE83360322

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Impreso en EE. UU., 23 de junio de 2022
5994-4890ES