

Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en agua potable con un sistema Agilent Intuvo y un sistema Agilent 5977 con rango de calibración ampliado

Ventaja tecnológica:
sistema GC Agilent 9000 Intuvo con un detector MSD



Autor

Dr. Matthew Giardina Agilent
Technologies, Inc.

Introducción

Muchos organismos de regulación oficiales de todo el mundo han elaborado normas para la monitorización de contaminantes orgánicos en el agua potable. La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC/MS) es una técnica fundamental para cuantificar una amplia variedad de estos contaminantes gracias a su sensibilidad y selectividad¹. El método EPA 525 de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) de Estados Unidos detalla los procedimientos de extracción y análisis de más de 100 compuestos orgánicos, que abarcan una amplia variedad de clases de analitos^{2,3}, como pesticidas organoclorados, pesticidas nitrogenados y fosforados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, determinados bifenilos policlorados y otros compuestos orgánicos semivolátiles. Además, el método puede utilizarse para analitos multicomponente, como el toxafeno, los arocloros y el clordano técnico. El análisis de esta amplia variedad de compuestos puede resultar complejo debido a las diferencias de polaridad, volatilidad y estabilidad de los analitos.

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, para el análisis de barrido completo. Algunas agencias oficiales han rebajado los límites de notificación, lo que exige a los laboratorios ampliar el intervalo de calibración para incluir un patrón de baja concentración de 0,02 ng/μl⁴. Conseguir la linealidad en un rango de 0,02 a 5 ng/μl puede resultar difícil para algunos compuestos; asimismo, no se suele intentar realizar la calibración para un intervalo más amplio. Esto puede obligar a volver a analizar muestras con unos niveles de concentración superiores a los del rango de calibración, en especial si el instrumento también se usa para el análisis de muestras que no sean de agua potable en su estado final.

En este estudio se ha comparado el efecto de usar una lente draw-out de 9 mm en la fuente EI inerte, en lugar de lentes de 3 o 6 mm, con un rango de calibración de 0,02 a 15 ng/μl para los análisis con un detector MSD Agilent 5977 y un sistema GC Agilent 9000 Intuvo. Los resultados muestran que el rango lineal puede ampliarse para todos los compuestos estudiados, manteniendo un nivel de sensibilidad adecuado para la detección de la mayoría de los patrones de baja concentración y satisfaciendo los requisitos de calibración especificados en el método. La lente draw-out de 9 mm ofreció una respuesta más uniforme en todo el rango de calibración, en especial para aquellos compuestos que pueden resultar problemáticos debido a su afinidad de adsorción superficial.

Preparación de muestras

Se compraron tres patrones multicomponente de 100 ng/μl de compuestos semivolátiles (SVM-525), pesticidas organoclorados (PPM-525E) y pesticidas nitrogenados/fosforados (NPM-525C) a Ultra Scientific; dichos patrones se combinaron para preparar una solución madre. Después, se tomaron alícuotas

Experimento

Instrumentos

Parámetro	Valor
GC	Sistema GC Agilent 9000 Intuvo con ruta de flujo de MS sencilla
MS	Sistema MSD Agilent 5977 con fuente EI inerte
Lente draw-out	3, 6 y 9 mm (G2589-20100, G2589-20045 y G3440-20022, respectivamente)
Columna	Agilent DB-UI 8270D, 30 m × 0,25 mm, 0,25 μm (122-9732-INT)
Liner	Liner de una punta ultrainerte de Agilent con lana de vidrio (5190-2293)

Condiciones del instrumento

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 μl
Inyector	Split/splitless: 280 °C Splitless pulsado a 50 psi hasta 1 minuto Purga de 50 ml/min una vez transcurrido 1 minuto Modo de flujo conmutado de purga del séptum a 3 ml/min
Guard Chip	40 °C durante 1 minuto 25 °C/min hasta 160 °C, 3 minutos 6 °C/min hasta 312 °C
Temperatura de la columna	40 °C durante 1 minuto 25 °C/min hasta 160 °C, 3 minutos 6 °C/min hasta 312 °C
Temperatura del bus	245 °C
Flujo	Flujo constante de 1,2 ml/min
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C
Lentes draw-out	De 3, 6 o 9 mm
Temperatura de la fuente de iones	320 °C
Temperatura del cuadrupolo	200 °C

de la solución madre y se diluyeron en acetato de etilo para preparar patrones de calibración de 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2,53, 5, 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 supuso que la mezcla era equimolar, con unas concentraciones próximas a las indicadas anteriormente. El pentaclorofenol estaba presente con una concentración cuatro veces mayor en la mezcla de compuestos semivolátiles, lo que hizo

que la concentración de los patrones de calibración fuese cuatro veces mayor en cada nivel de calibración. 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. 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. Se añadieron patrones internos y patrones subrogados (ISM-510) a cada patrón de calibración hasta obtener una concentración de 5 ng/μl en cada nivel.

Resultados y comentarios

Verificación del rendimiento del instrumento

Conforme al método EPA 525, el instrumento GC/MS debe superar ciertas pruebas de adecuación para poder analizar muestras. Entre dichas pruebas de adecuación se incluye el análisis de un patrón de verificación del rendimiento del instrumento (IPC), que contiene DFTPP, endrina y 4,4'-DDT, como método de validación del ajuste y el carácter inerte de la ruta de flujo del instrumento MSD. Los

resultados de la determinación de IPC para los sistemas Agilent Intuvo y Agilent 5977 se han publicado en otro documento⁵.

En el método EPA 525.2, deben cumplirse ciertos requisitos de resolución cromatográfica para determinados isómeros. Para el antraceno y el fenantreno se requiere una separación en línea de base. Para el benz[a]antraceno y el criseno, se exige una resolución mínima inferior al 25 %. La resolución se mide como la relación de la altura valle respecto a la media de las alturas de

los dos compuestos para una solución con una concentración intermedia. En la figura 1A se muestra la separación obtenida para todos los compuestos diana a una concentración intermedia de 2,5 ng/μl, y para los patrones internos y los patrones subrogados a 5 ng/μl. En las figuras 1B y 1C se muestran los cromatogramas de iones extraídos (EIC) del antraceno y el fenantreno ($m/z = 178$) y del benz[a]antraceno y el criseno ($m/z = 228$). Para ambos pares de isómeros, se consiguió una separación en línea de base.

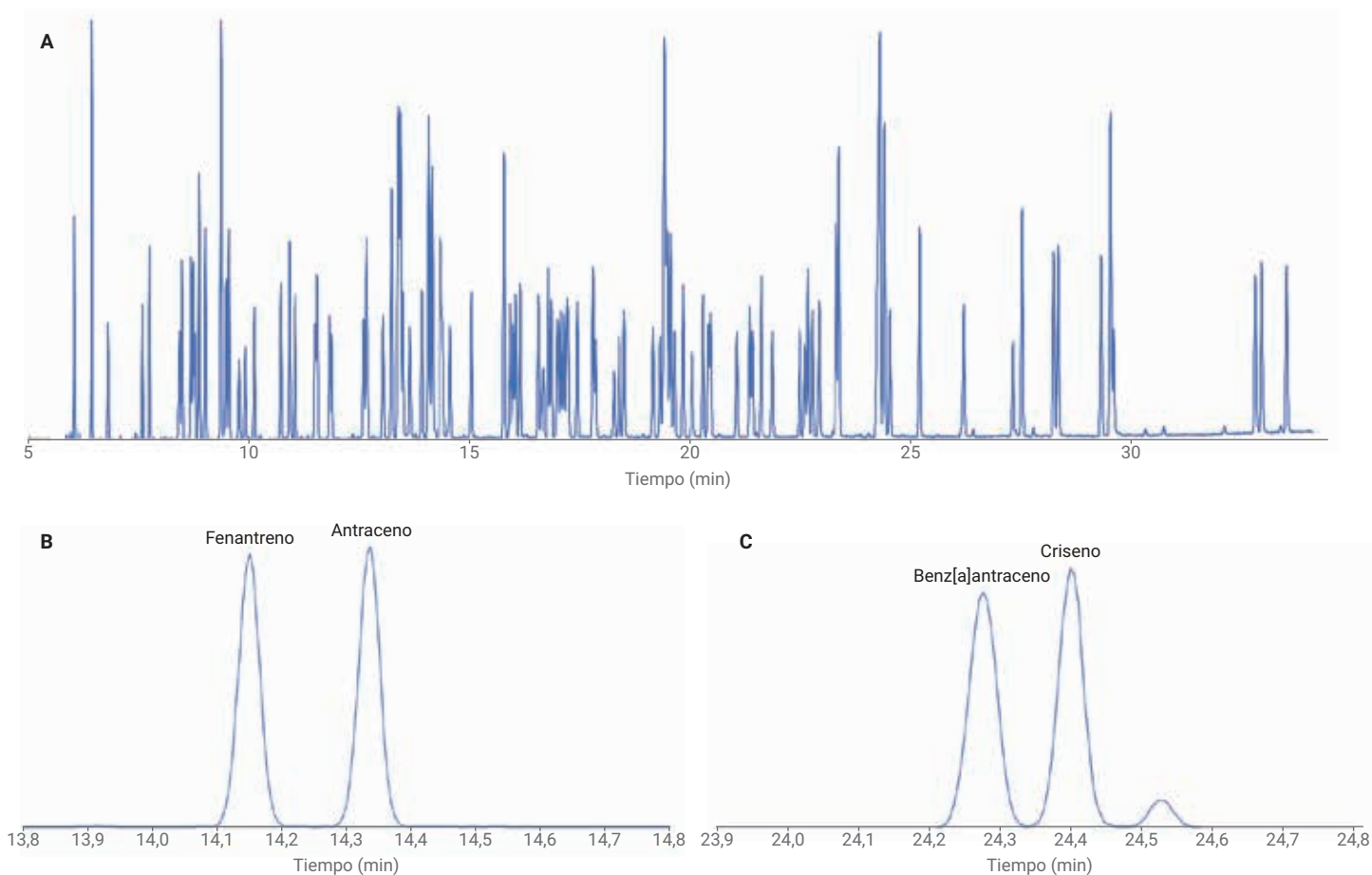


Figura 1. Cromatograma de iones totales que muestra la separación de todos los compuestos diana, patrones internos y patrones subrogados (A). Cromatogramas de iones extraídos que muestran la resolución a línea de base del fenantreno y el antraceno (B) y del benz[a]antraceno y el criseno (C).

Comparación de las lentes draw-out de la fuente EI

Se compararon la respuesta, la linealidad y la relación señal-ruido (S/N) de las lentes draw-out de 3, 6 y 9 mm de diámetro de la fuente EI inerte. Las diferencias generales de rendimiento pueden explicarse mediante el análisis de los resultados de tres compuestos diana: el 2,3-diclorobifenilo, el di(2-etilhexil)ftalato y el benzo(g,h,i)perileno. Estos compuestos se seleccionaron debido a su polaridad baja o intermedia y su carácter no reactivo y no lábil. A pesar de ello, los compuestos presentan diferencias en lo referente al tamaño, la presión de vapor, el punto de ebullición y la polarizabilidad (véase la tabla 1).

En la figura 2 se muestra la respuesta relativa para cada uno de los compuestos diana seleccionados en cada nivel de calibración para las lentes de 3 y 6 mm, normalizada frente a la respuesta obtenida con la lente de 9 mm (es decir, la relación de las áreas de pico de los iones extraídos). Las líneas discontinuas de la figura 2 corresponden a los valores promedio de la respuesta normalizada dentro del rango de calibración. Tal como se preveía, se produjo una atenuación de la respuesta relativa en las placas con aberturas más grandes. La disminución media de la respuesta fue de un factor de alrededor de 1,5 al pasar de la lente de 3 mm a la de 6 mm, y de 1,9 al

pasar de la lente de 6 mm a la de 9 mm. El gráfico también muestra una variación de la respuesta asociada al incremento del diámetro de la lente draw-out y al compuesto diana. Esto se investigó en mayor detalle mediante el análisis del efecto de esta variación sobre la calibración.

Según el método EPA 525, la calibración por regresión o mediante el factor de respuesta promedio resulta válida siempre que se cumplan los criterios de aceptación. Para realizar la calibración mediante el factor de respuesta promedio, la desviación estándar relativa (RSD) de los

factores de respuesta debe ser inferior al 30 %. En ambos métodos de calibración, la concentración calculada debe tener una desviación máxima del 30 % respecto a la concentración real en cada nivel. En la tabla 2 se muestran el factor de respuesta promedio, la desviación estándar y la RSD para cada compuesto diana seleccionado y cada diámetro de lente draw-out, para un rango de calibración de 0,02 a 15 ng/μl. En la figura 3 se indica el error en la concentración calculada para cada nivel de calibración y cada lente draw-out.

Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos diana seleccionados.

Compuesto diana	Fórmula molecular	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (Torr) [9]	Polarizabilidad (cm ³) [10]	Área superficial de la sección transversal (Å ²) [11]
2,3-diclorobifenilo	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	172 [6]	1,29 × 10 ⁻³	24 × 10 ⁻²⁴	227,13
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	550 [7]	1,12 × 10 ⁻⁹	40 × 10 ⁻²⁴	276,58
Di(2-etilhexil)ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O	386 [8]	3,95 × 10 ⁻⁶	45 × 10 ⁻²⁴	484,54

Tabla 2. Factores de respuesta (FR) promedio y desviaciones para los compuestos diana seleccionados.

	2,3-diclorobifenilo			Benzo(g,h,i)perileno			Di(2-etilhexil)ftalato		
	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm
FR promedio	0,804	0,756	0,730	0,830	0,946	0,974	0,531	0,806	0,962
Desviación estándar	0,033	0,038	0,035	0,162	0,103	0,051	0,202	0,090	0,063
RSD (%)	4,13	4,99	4,84	19,53	10,90	5,20	38,13	11,14	6,54

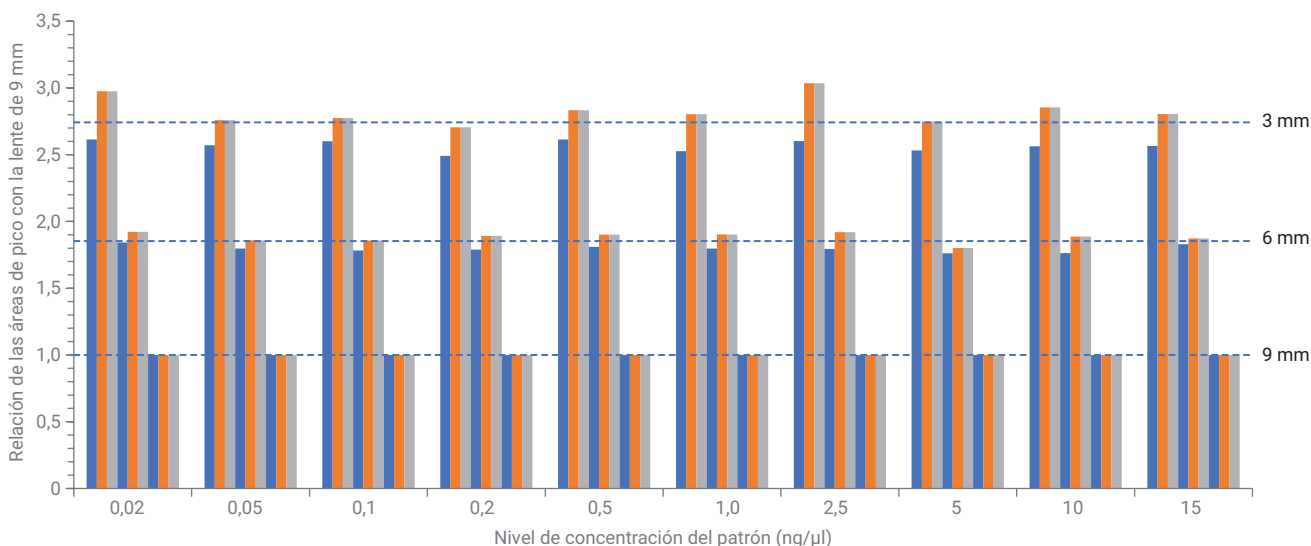


Figura 2. Comparación de la respuesta para los compuestos diana seleccionados: 2,3-diclorobifenilo (azul), benzo(g,h,i)perileno (naranja) y di(2-etilhexil)ftalato (gris). La respuesta normalizada promedio para todos los compuestos y la concentración para cada diámetro de placa se muestran como líneas discontinuas.

Estos resultados de calibración ponen de manifiesto diversos efectos. Para el 2,3-diclorobifenilo, los factores de respuesta promedio (véase la tabla 2) disminuyeron ligeramente de la lente de 3 mm a la de 9 mm; aun así, ambas desviaciones estándar cumplen las especificaciones. Eso indica que es probable que las diferencias entre las medias no sean significativas y, lo que es aún más importante, que para cada lente draw-out, las calibraciones cumplieron los criterios aplicables a la RSD del factor de respuesta promedio y al error calculado (véase la figura 3A). Básicamente, no se observaron diferencias en los resultados de calibración asociadas al diámetro de la lente draw-out. Para el benzo[g,h,i]perileno, los resultados fueron bastante diferentes. Este compuesto fue el último que eluyó de la lista de compuestos diana debido a su punto de ebullición relativamente elevado y a su baja presión de vapor (véase la tabla 1). Tal como se muestra en la tabla 2 y la figura 3B, hubo diferencias considerables entre los resultados de calibración en función del diámetro de la lente draw-out. Las RSD del factor de respuesta promedio y los errores calculados para cada nivel de calibración disminuyeron a medida que aumentó el diámetro de la lente (es decir, de los 3 mm a los 9 mm). También se observó una tendencia similar, aunque más acusada, para el di(2-etilhexil)ftalato. Este compuesto no cumplió los criterios de RSD y concentración calculada con la lente draw-out de 3 mm. Un aspecto interesante es que el di(2-etilhexil)ftalato tiene un punto de ebullición menor y una presión de vapor mayor que el benzo[g,h,i]perileno, pero su polarizabilidad y su área superficial de la sección transversal son mayores (véase la tabla 1). Esto indica que la no linealidad observada no está estrictamente relacionada con la volatilidad, sino que también depende de la propensión a la interacción entre el analito y la superficie de la lente draw-out.

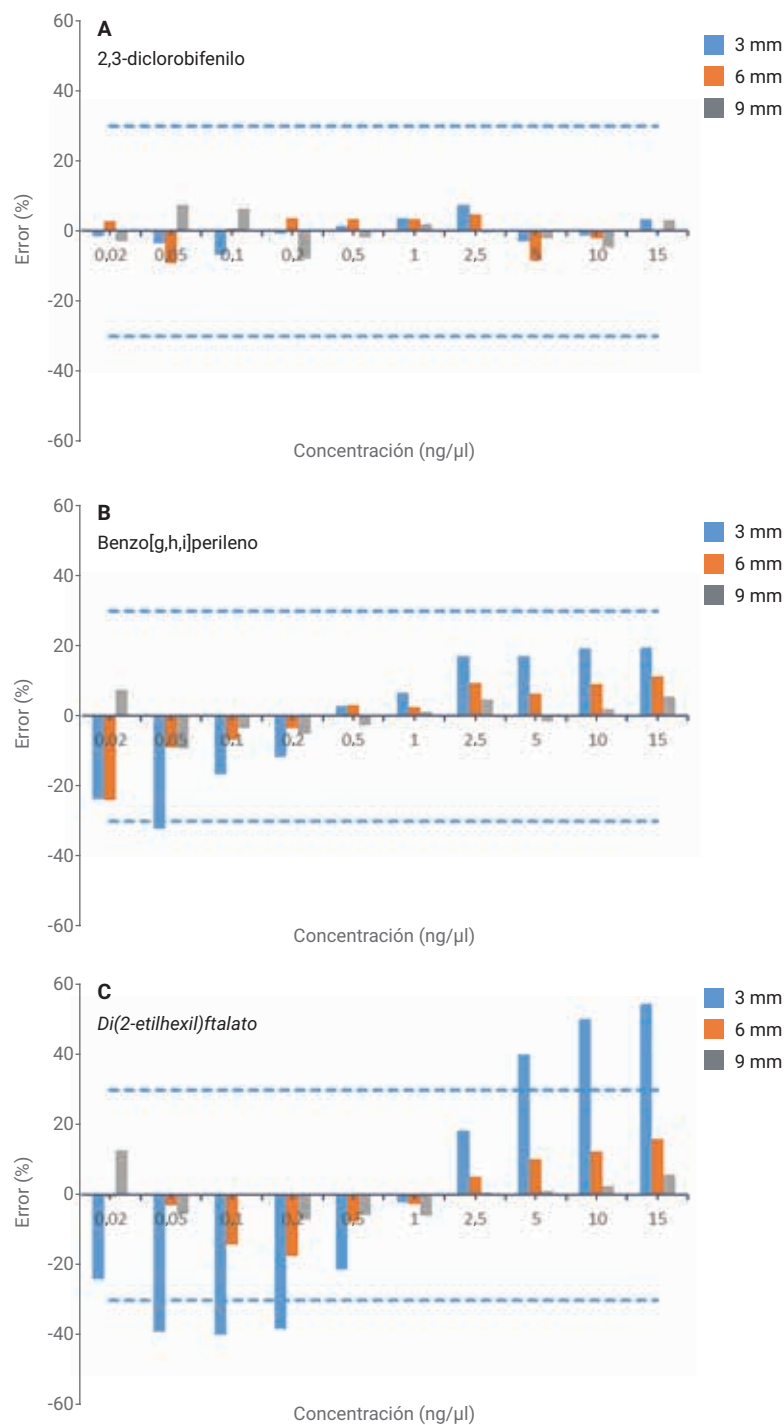


Figura 3. Errores en las concentraciones calculadas, basados en los factores de respuesta promedio en cada nivel de calibración para el 2,3-diclorobifenilo (A), el benzo[g,h,i]perileno (B) y el di(2-etilhexil)ftalato (C) para las lentes draw-out de 3 mm (azul), 6 mm (naranja) y 9 mm (gris) de diámetro.

La relación señal-ruido pico a pico se calculó para cada compuesto diana y para las tres aberturas con una concentración de 0,02 ng/μl (véase la tabla 3). Únicamente el 2,3-diclorobifenilo muestra una tendencia clara de reducción del valor de dicha relación a medida que aumenta la abertura de la lente draw-out. Es posible que el efecto de adsorción enmascare una tendencia clara en la relación señal-ruido para el benzo[g,h,i]perileno y el di(2-etilhexil)ftalato.

Calibración en un rango lineal ampliado (lente draw-out de 9 mm)

Con la lente draw-out de 9 mm instalada, 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 EPA 525.2) y de 0,1 a 5 ng/μl (según se especifica en el método EPA 525.3) para los 101 compuestos diana. El programa de calibración siguió los requisitos del método y el planteamiento típico que se aplica en los laboratorios de análisis medioambientales. En el primer paso, se procedió a realizar una calibración basada en el factor de respuesta promedio para los diez niveles de calibración. Si la desviación estándar obtenida fue inferior al 30 % de la RSD 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 30 % de

la RSD, se eliminaron niveles de calibración comenzando por el más bajo de todos hasta que se cumplieron 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. La concentración calculada para todos los niveles debe presentar una desviación máxima del 30 % respecto al valor real.

En la figura 4 se muestra una comparación de los valores de RSD para cada uno de los tres rangos de calibración para todos los compuestos diana basada en el factor de respuesta promedio, salvo para la endrina y el endosulfán sulfato. La endrina requirió realizar una regresión lineal ponderada para cada uno

de los tres rangos de calibración, mientras que el endosulfán sulfato requirió una regresión lineal ponderada para el rango de 0,02 a 15 ng/μl (véase la tabla A2 del apéndice A). En la tabla 4 se recogen las medias y las desviaciones estándar, expresadas como RSD, para cada uno de los rangos de calibración. No se apreciaron diferencias aparentes en la distribución de las RSD para las calibraciones hasta 5 y 10 ng/μl, mientras que para la calibración hasta 15 ng/μl se observó un ligero aumento de la RSD promedio. En los tres casos, la calibración se llevó a cabo correctamente y cumplió todos los criterios del método (los factores de respuesta de todos los compuestos diana se muestran en la tabla A1 del apéndice A).

Tabla 3. Relación señal-ruido (S/N) de los compuestos diana seleccionados.

Lente draw-out, d.i. (mm)	2,3-diclorobifenilo	Benzo[g,h,i]perileno	Di(2-etilhexil)ftalato
3	23,7	43,4	18,7
6	20,7	26,4	36,2
9	13,4	26,0	22,8

Tabla 4. Características para los tres rangos de calibración.

Rango de calibración (ng/μl)	RSD promedio de los FR	Desviaciones estándar de las RSD de los FR promedio	Compuestos diana que requirieron una regresión lineal
0,02-15	8,38	3,51	Endrina y endosulfán sulfato
0,1-10	6,69	3,42	Endrina
0,1-5	6,64	3,30	Endrina

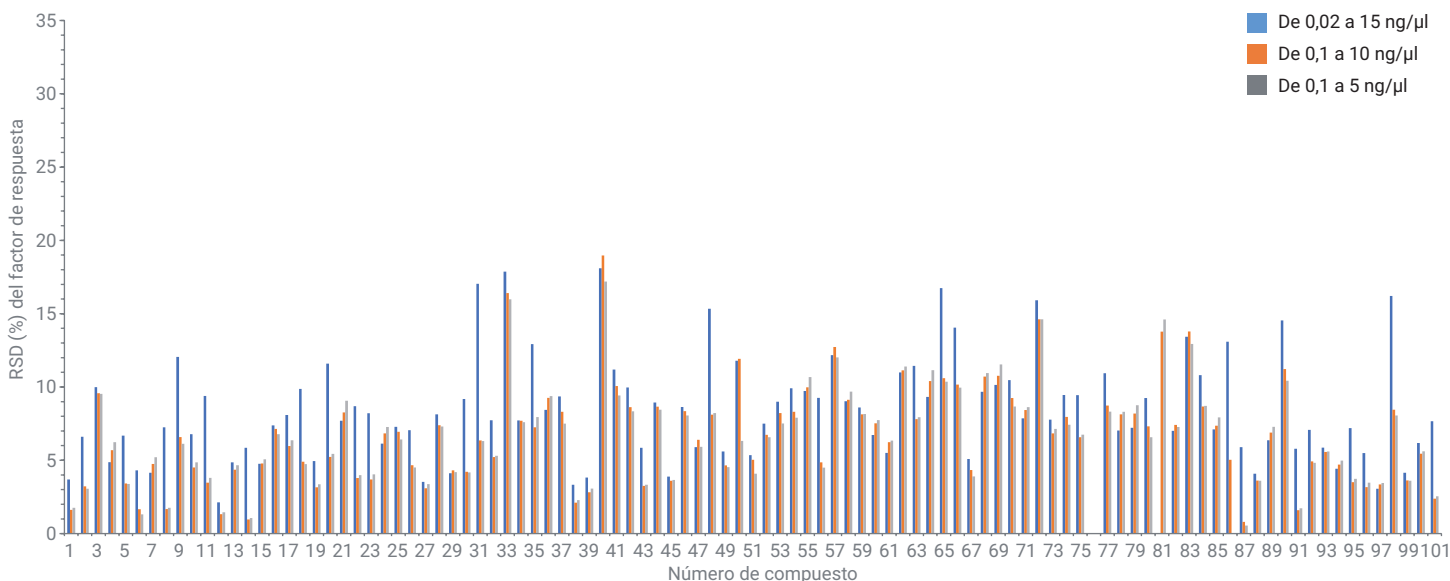


Figura 4. Comparación de las RSD (%) para los rangos de calibración de 0,02 a 15 ng/μl (azul), de 0,1 a 10 ng/μl (naranja) y de 0,1 a 5 ng/μl (gris). En la tabla A1 del apéndice A se identifican los compuestos.

Conclusiones

Los requisitos de calibración para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en agua potable conforme el método EPA 525 pueden cumplirse usando un sistema Agilent Intuvo y un sistema Agilent 5977. El aumento del diámetro de la lente draw-out de la fuente EI de 3 a 9 mm incrementó el rango dinámico cuantitativo, lo que permitió realizar la calibración de 0,02 a 15 ng/μl para la mayoría de los compuestos.

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. *Publicado 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, volumen 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds.; Elsevier, Oxford, 2013; págs. 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 de Aguas, **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. Norma sobre calidad del agua del Departamento de Calidad Medioambiental, Departamento de Estado de Arizona, Phoenix, AZ (Estados Unidos), **2016**.
5. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5991-9277EN, **2018**.
6. de Crauw, Th. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. **1931**, 50(9), 753-855.
7. Katsoyiannis, A. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45(20), 8897-8906.
8. Gartner, S. J. *Agric. Food Chem.* **2009**, 57(22), 10675-10681.
9. Calculado con el software Advanced Chemistry Development (ACD/Labs), versión 11.02.
10. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (fecha de acceso: 18 de abril de **2018**).
11. Spartan'16, versión 2.0.7 de 64 bits para Windows y Linux, Wavefunction, Inc. Irvine, CA (Estados Unidos), 1 de agosto de **2017**.

Apéndice A

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

	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Nivel de concentración (ng/μl)										Media	RSD (%)
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1)	7 (2,53)	8 (5)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isoforona	6,026	1,415	1,229	1,399	1,370	1,352	1,331	1,342	1,365	1,353	1,347	1,350	3,69
2	Diclorvos	6,791	0,924	0,720	0,787	0,773	0,832	0,803	0,817	0,835	0,843	0,853	0,819	6,61
3	Hexaclorociclopentadieno	7,572	0,308	0,335	0,287	0,345	0,353	0,357	0,372	0,382	0,390	0,396	0,352	9,99
4	EPTC	7,732	0,438	0,454	0,507	0,420	0,445	0,454	0,459	0,460	0,458	0,458	0,455	4,87
5	Mevinfos	8,417	0,829	0,674	0,851	0,778	0,822	0,792	0,830	0,836	0,850	0,850	0,811	6,68
6	Butilato	8,470	NA	0,750	0,680	0,676	0,666	0,684	0,661	0,666	0,652	0,657	0,677	4,32
7	Vernolato	8,690	NA	0,516	0,570	0,495	0,497	0,529	0,525	0,524	0,527	0,524	0,523	4,15
8	Dimetilftalato	8,738	1,670	1,580	1,420	1,427	1,373	1,373	1,379	1,382	1,375	1,374	1,435	7,25
9	Etridiazol	8,775	0,259	0,214	0,170	0,199	0,180	0,189	0,188	0,201	0,206	0,209	0,202	12,05
10	2,6-dinitrotolueno	8,861	0,320	0,330	0,306	0,265	0,278	0,283	0,292	0,280	0,291	0,302	0,295	6,78
11	Pebulato	8,872	0,641	0,512	0,491	0,531	0,474	0,495	0,490	0,496	0,494	0,490	0,511	9,39
12	Acenaftileno	9,005	1,999	1,850	1,952	1,933	1,879	1,951	1,923	1,948	1,928	1,932	1,930	2,13
13	Cloroneb	9,481	0,473	0,474	0,528	0,554	0,513	0,506	0,483	0,505	0,503	0,502	0,504	4,86
14	2-clorobifenilo (BZ 1)	9,546	1,299	1,116	1,117	1,084	1,093	1,092	1,088	1,093	1,094	1,083	1,116	5,86
15	Tebuthiuron	9,776	0,492	0,474	0,531	0,454	0,499	0,496	0,511	0,493	0,515	0,531	0,499	4,76
16	2,4-dinitrotolueno	9,909	0,313	0,353	0,301	0,328	0,342	0,345	0,357	0,367	0,374	0,379	0,346	7,38
17	Molinato	10,107	0,813	0,671	0,765	0,667	0,643	0,662	0,670	0,667	0,656	0,656	0,687	8,09
18	Dietilftalato	10,717	1,771	1,466	1,465	1,492	1,367	1,370	1,359	1,325	1,314	1,295	1,423	9,87
19	Fluoreno	10,915	1,471	1,507	1,419	1,407	1,367	1,298	1,335	1,341	1,336	1,326	1,381	4,94
20	Propacloro	11,038	0,946	0,774	0,766	0,667	0,737	0,688	0,681	0,687	0,676	0,687	0,731	11,59
21	Etoprofos	11,492	NA	NA	0,214	0,270	0,212	0,229	0,233	0,235	0,233	0,239	0,233	7,70
22	Cicloato	11,535	1,043	1,288	1,105	1,006	0,998	0,999	1,020	1,017	0,996	1,000	1,047	8,69
23	Clorprofam	11,819	0,499	0,445	0,390	0,430	0,383	0,398	0,400	0,407	0,402	0,414	0,417	8,21
24	Trifluralina	11,878	NA	0,257	0,291	0,248	0,237	0,250	0,251	0,256	0,268	0,271	0,259	6,13
25	α-BHC	12,584	0,252	0,251	0,313	0,276	0,281	0,279	0,265	0,263	0,253	0,251	0,268	7,28
26	2,3-diclorobifenilo (BZ 5)	12,653	0,864	0,956	0,883	0,852	0,819	0,800	0,794	0,790	0,777	0,769	0,830	7,05
27	Hexaclorobenceno	12,680	0,413	0,405	0,436	0,436	0,450	0,415	0,441	0,413	0,429	0,414	0,425	3,53
28	Atraton	13,038	NA	0,239	0,191	0,191	0,203	0,200	0,227	0,220	0,224	0,227	0,214	8,14
29	Simazina	13,231	0,147	0,153	0,146	0,138	0,143	0,136	0,150	0,150	0,152	0,153	0,147	4,12
30	Prometona	13,231	0,159	0,207	0,216	0,206	0,205	0,201	0,218	0,223	0,222	0,224	0,208	9,18
31	β-BHC	13,364	0,193	0,121	0,131	0,113	0,117	0,120	0,129	0,131	0,133	0,131	0,132	17,04
32	Atrazina	13,381	0,270	0,223	0,219	0,209	0,209	0,221	0,237	0,233	0,233	0,237	0,229	7,73
33	Pentaclorofenol ^f	13,423	0,104	0,105	0,103	0,108	0,121	0,126	0,150	0,150	0,155	0,157	0,128	17,86
34	Propazina	13,493	0,214	0,182	0,187	0,187	0,196	0,196	0,218	0,222	0,220	0,217	0,204	7,72
35	γ-BHC	13,648	0,181	0,159	0,153	0,125	0,129	0,127	0,128	0,137	0,134	0,133	0,141	12,92
36	Pronamida	13,915	0,379	0,341	0,299	0,342	0,348	0,350	0,387	0,388	0,388	0,392	0,361	8,43
37	Clorotalonil	14,140	0,247	0,223	0,255	0,235	0,239	0,258	0,279	0,282	0,292	0,290	0,260	9,35

38	Fenantreno	14,151	1,183	1,220	1,165	1,137	1,130	1,094	1,108	1,146	1,120	1,117	1,142	3,33
39	Antraceno	14,338	1,257	1,121	1,220	1,162	1,134	1,124	1,133	1,162	1,147	1,143	1,160	3,82
40	Metilparaoxón	14,370	0,186	0,191	0,150	0,169	0,178	0,184	0,221	0,236	0,250	0,258	0,202	18,10
41	Terbacil	14,397	0,092	0,077	0,089	0,085	0,089	0,082	0,100	0,103	0,105	0,107	0,093	11,18
42	δ -BHC	14,557	0,136	0,103	0,104	0,113	0,126	0,118	0,127	0,131	0,134	0,133	0,122	9,97
43	2,4,5-triclorobifenilo	15,028	0,367	0,337	0,304	0,325	0,300	0,311	0,318	0,324	0,324	0,323	0,323	5,85
44	Alacloro	15,771	0,304	0,253	0,281	0,238	0,270	0,266	0,299	0,301	0,307	0,312	0,283	8,95
45	Simetrina	15,910	NA	0,303	0,324	0,308	0,308	0,309	0,329	0,333	0,330	0,333	0,320	3,88
46	Heptacloro	15,985	0,185	0,158	0,135	0,170	0,149	0,164	0,158	0,164	0,174	0,174	0,163	8,64
47	Ametrina	16,050	NA	0,245	0,236	0,221	0,236	0,235	0,258	0,257	0,263	0,259	0,246	5,90
48	Prometrina	16,151	0,278	0,297	0,186	0,189	0,216	0,212	0,223	0,225	0,227	0,227	0,228	15,34
49	Terbutrina	16,558	0,280	0,238	0,260	0,253	0,250	0,240	0,264	0,273	0,272	0,271	0,260	5,60
50	Bromacil	16,670	0,266	0,256	0,212	0,223	0,225	0,219	0,247	0,245	0,295	0,290	0,248	11,79
51	Dibutilftalato	16,788	1,445	1,298	1,318	1,310	1,297	1,268	1,389	1,407	1,454	1,452	1,364	5,35
52	2,2',4,4'-tetraclorobifenilo (BZ 47)	16,857	0,197	0,180	0,190	0,194	0,196	0,202	0,222	0,218	0,221	0,221	0,204	7,51
53	Metolacloro	16,996	0,568	0,493	0,520	0,523	0,545	0,549	0,593	0,627	0,631	0,636	0,568	8,99
54	Clorpirifós	17,071	0,196	0,158	0,161	0,139	0,155	0,148	0,168	0,173	0,176	0,177	0,165	9,91
55	Aldrina	17,135	NA	0,158	0,212	0,194	0,181	0,160	0,167	0,172	0,173	0,173	0,177	9,72
56	DCPA	17,205	0,210	0,181	0,234	0,220	0,229	0,220	0,241	0,244	0,248	0,249	0,228	9,25
57	Cianacina	17,237	0,064	0,054	0,044	0,052	0,048	0,049	0,060	0,058	0,061	0,060	0,055	12,17
58	Triadimefon	17,435	0,187	0,176	0,176	0,135	0,151	0,157	0,166	0,174	0,171	0,173	0,167	9,02
59	Difenamida	17,804	0,828	0,670	0,685	0,656	0,688	0,705	0,793	0,794	0,788	0,783	0,739	8,61
60	MGK-264a ⁺	17,857	NA	0,311	0,303	0,260	0,287	0,292	0,319	0,323	0,320	0,316	0,303	6,73
61	MGK-264b ⁺	18,264	NA	0,232	0,210	0,240	0,229	0,216	0,241	0,246	0,245	0,240	0,233	5,50
62	Heptacloroepóxido	18,392	NA	0,059	0,055	0,062	0,066	0,064	0,076	0,072	0,074	0,073	0,067	10,99
63	2,2',3',4,6-pentaclorobifenilo (BZ 98)	18,510	0,143	0,105	0,131	0,138	0,141	0,132	0,156	0,157	0,155	0,156	0,141	11,44
64	γ -clordano	19,152	0,096	0,099	0,085	0,113	0,096	0,099	0,114	0,109	0,110	0,111	0,103	9,32
65	Tetraclorvinfós	19,323	0,366	0,199	0,242	0,254	0,258	0,259	0,307	0,306	0,308	0,304	0,280	16,74
66	Butacloro	19,441	0,361	0,314	0,256	0,224	0,243	0,252	0,287	0,291	0,293	0,291	0,281	14,05
67	Pireno	19,483	1,412	1,232	1,249	1,297	1,242	1,244	1,337	1,355	1,374	1,373	1,311	5,09
68	α -clordano	19,553	NA	0,083	0,069	0,075	0,086	0,076	0,090	0,090	0,090	0,090	0,083	9,67
69	Endosulfán	19,558	NA	NA	0,049	0,037	0,042	0,037	0,047	0,046	0,046	0,046	0,044	10,15
70	trans-nonacloro	19,644	NA	0,088	0,091	0,096	0,100	0,097	0,112	0,112	0,115	0,116	0,103	10,47
71	Napropamida	19,836	0,538	0,529	0,537	0,496	0,546	0,542	0,622	0,611	0,608	0,609	0,564	7,86
72	Triciclazol	20,045	0,180	0,227	0,213	0,194	0,235	0,238	0,279	0,282	0,284	0,278	0,241	15,91
73	4,4'-DDE	20,291	0,283	0,227	0,258	0,225	0,250	0,236	0,264	0,273	0,266	0,268	0,255	7,77
74	Dieldrina	20,409	NA	0,180	0,197	0,190	0,207	0,209	0,226	0,230	0,234	0,234	0,212	9,45
75	2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenilo (BZ 154)	20,462	0,185	0,138	0,131	0,154	0,148	0,148	0,158	0,157	0,159	0,156	0,153	9,45
76	Endrina	21,061	Regresión lineal											
77	Clorobencilato	21,350	0,275	0,260	0,279	0,317	0,307	0,287	0,340	0,340	0,349	0,352	0,310	10,94
78	4,4'-DDD	21,607	0,438	0,450	0,397	0,432	0,436	0,454	0,497	0,488	0,489	0,481	0,456	7,03
79	Endrina aldehído	21,869	NA	0,143	0,127	0,153	0,128	0,127	0,147	0,147	0,146	0,146	0,140	7,22
80	Norflurazona	22,484	0,271	0,214	0,250	0,248	0,238	0,258	0,276	0,282	0,289	0,288	0,261	9,25

81	Endosulfán sulfato	22,607	Regresión lineal											
82	Butilencilftalato	22,677	0,560	0,553	0,530	0,555	0,552	0,550	0,624	0,627	0,626	0,632	0,581	7,00
83	4,4'-DDT	22,778	0,302	0,344	0,293	0,290	0,311	0,320	0,373	0,392	0,399	0,408	0,343	13,43
84	Hexazinona	22,928	0,480	0,658	0,536	0,546	0,591	0,593	0,651	0,662	0,656	0,663	0,604	10,81
85	Di(2-etilhexil)adipato	23,308	0,510	0,478	0,445	0,529	0,549	0,548	0,551	0,550	0,550	0,552	0,526	7,11
86	2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenilo (BZ 171)	24,238	0,081	0,070	0,096	0,105	0,097	0,104	0,111	0,105	0,105	0,105	0,098	13,08
87	Benz[a]antraceno	24,276	NA	1,395	1,189	1,194	1,190	1,181	1,182	1,177	1,166	1,180	1,206	5,90
88	Criseno	24,399	1,217	1,251	1,243	1,175	1,183	1,125	1,150	1,139	1,124	1,135	1,174	4,08
89	2,2',3,3',4,4',5',6',6'-octaclorobifenilo (BZ 200)	24,410	NA	0,120	0,144	0,117	0,131	0,125	0,131	0,124	0,123	0,124	0,126	6,37
90	Metoxicloro	24,527	0,508	0,571	0,570	0,570	0,657	0,672	0,706	0,731	0,762	0,789	0,654	14,54
91	Di(2-etilhexil)ftalato	25,207	NA	1,013	0,866	0,840	0,875	0,848	0,875	0,870	0,868	0,886	0,882	5,79
92	Fenarimol	26,201	NA	0,204	0,160	0,165	0,170	0,179	0,177	0,181	0,183	0,182	0,178	7,07
93	Cis-permetrina	27,309	0,425	0,456	0,369	0,402	0,427	0,396	0,419	0,428	0,432	0,438	0,419	5,87
94	Trans-permetrina	27,533	0,933	0,902	0,843	0,924	0,959	0,946	0,965	0,961	0,965	0,988	0,938	4,42
95	Benzo[b]fluoranteno	28,250	0,909	1,024	1,045	1,099	1,137	1,109	1,165	1,137	1,141	1,148	1,091	7,19
96	Benzo[k]fluoranteno	28,352	1,336	1,166	1,084	1,199	1,149	1,142	1,184	1,160	1,153	1,163	1,174	5,49
97	Benzo[a]pireno	29,320	1,069	1,113	1,014	1,085	1,047	1,081	1,114	1,101	1,107	1,112	1,084	3,06
98	Fluridona	29,598	0,365	0,345	0,441	0,488	0,473	0,496	0,539	0,547	0,556	0,570	0,482	16,21
99	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	32,812	0,897	0,973	0,923	0,959	0,939	0,954	1,006	1,006	1,004	1,013	0,967	4,15
100	Dibenz[a,h]antraceno	32,951	0,866	0,949	0,885	0,931	0,967	0,984	1,025	1,023	1,020	1,031	0,968	6,18
101	Benzo[g,h,i]perileno	33,524	0,833	0,911	1,075	1,075	1,009	1,025	1,053	1,043	1,033	1,033	1,009	7,67

† Niveles de concentración del pentaclorofenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2, 4, 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 y 7,67 ng/μl.

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

	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Nivel de concentración (ng/μl)											
			0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2,53	5	10	15,3		
76	Endrina	21,061	NA	NA	0,11	0,24	0,43	0,87	2,32	4,93	9,86	15,89	$y = 0,011191x - 6,052770 \times 10^{-4}$; ponderación 1/x; $R^2 = 0,9976$	
81	Endosulfán sulfato	22,607	NA	0,05	0,11	0,16	0,52	0,92	2,59	5,06	10,06	15,23	$y = 0,013896x - 3,895983 \times 10^{-4}$; ponderación 1/x; $R^2 = 0,9994$	

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.