

# Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles con liner de fritas sinterizadas Agilent mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas

## Autor

Dra. Angela Smith Henry  
Agilent Technologies, Inc.

## Resumen

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) es integral para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles en matrices medioambientales. En función de la complejidad de la matriz, donde algunas matrices medioambientales, como las del suelo o las de las aguas residuales, contienen muchos compuestos no volátiles, la selección del liner resulta crucial para prolongar la vida útil del sistema GC/MS y reducir el tiempo de inactividad. El liner de fritas sinterizadas Agilent ofrece una mayor vida útil del sistema GC/MS antes de realizar el mantenimiento del inyector, así como una reproducibilidad excelente.

## Introducción

La CG/EM se considera la técnica analítica por excelencia para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC).<sup>1</sup> Las autoridades reguladoras oficiales han establecido métodos y criterios de rendimiento para la medida de los SVOC identificados como contaminantes en las matrices medioambientales e industriales. Por ejemplo, el método 8270 de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (U.S. EPA) (versiones 8270D y 8270E) contiene una lista de más de 200 compuestos adecuados para el análisis por CG/EM en extractos de residuos sólidos, suelo, aire y agua.<sup>2,3</sup> El método 8270 contiene SVOC en varios tipos de analitos que provienen de ácidos, bases, compuestos neutros e hidrocarburos policíclicos (PAH), y contiene también especificaciones y requisitos detallados sobre el análisis cuantitativo de los SVOC.

Un consumible importante en la GC/MS es el liner de inyección del GC. El mantenimiento de un sistema GC/MS limpio e inerte comienza en el inyector, específicamente en el liner de inyección. El uso de liners desactivados proporciona un buen comienzo para prevenir la degradación de picos en el inyector. La elección de un liner con empaquetado desactivado proporciona una gran superficie para una mejor vaporización y una barrera para proteger la columna GC y la fuente de MS de matrices complejas y no volátiles, como el suelo. Un empaquetado de uso común es la lana de vidrio; sin embargo, la lana de vidrio en los liners puede reintroducir puntos activos a lo largo de la vida útil del liner que pueden manifestarse como una disminución en la respuesta de picos o en la degradación de los compuestos sensibles, tales como el 4,4'-DDT. Un liner de fritada sinterizado ofrece el mismo espacio de vaporización y protección contra matrices complejas no volátiles que los liners de lana de vidrio, pero no adolece de la posible pérdida de respuesta de pico debido a la rotura de la lana.

Esta nota de aplicación demuestra la capacidad del liner de fritada sinterizado para prolongar la vida útil del liner antes de su sustitución y mantener una excelente reproducibilidad en múltiples liners. Por tanto, se puede utilizar la misma curva de calibración tras varios cambios de liner y recortes de columna.

## Experimento

Se seleccionó un conjunto de patrones de stock que contenían 97 compuestos diana 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. Se utilizó una mezcla de patrón interno de seis PAH deuterados para la recuperación y la calibración. Los patrones de stock se combinaron y diluyeron en diclorometano a fin de obtener un patrón de trabajo de 200 µg/ml. El patrón de trabajo se diluyó a fin de formar las siguientes concentraciones nominales para los compuestos diana 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 compuestos de la Tabla 1 se asignaron en función del orden de retención de los compuestos diana y sustitutos; los patrones internos aparecen al final de la tabla sin tener en cuenta el orden de retención. Se asignaron estos números para reducir la complejidad de los gráficos.

El patrón de sintonización con una mezcla de bencidina, pentaclorofenol, 4,4'-difeniltricloroetano (4,4'-DDT) y descafluorodifeniltricloroetano (DFTPP) en 25 µg/ml se utilizó para obtener los ajustes de calibración y sintonía del MS.

Se adquirió una mezcla compuesta de suelos extraídos con diclorometano para el análisis del método 8270, que era un residuo de matriz representativo que se encuentra habitualmente en el laboratorio, de ESC Lab Sciences.

Tabla 1. Compuestos diana, patrones de sustitución y patrones internos.

N.º	Compuesto
1	N-nitrosodimetilamina
2	2-picolina
3	Éster metílico y ácido metanosulfónico
4	2-fluorofenol (patrón de sustitución)
5	Éster etílico y ácido metanosulfónico
6	Fenol- d (patrón de sustitución)
7	Fenol
8	Anilina
9	Bis(2-cloroetil) éter
10	2-clorofenol
11	1,3-diclorobenceno
12	1,4-diclorobenceno
13	Alcohol bencílico
14	1,2-diclorobenceno
15	2-metilfenol (o-cresol)
16	Bis(2-cloro-1-metiletilo)
17	Acetofenona
18	p-cresol
19	N-Nitrosodi-n-propilamina
20	Hexacloroetano
21	Nitrobenzoceno- d (patrón de sustitución)
22	Nitrobenzoceno
23	1-Nitrosopiperidina
24	Isoforona
25	2-nitrofenol
26	2,4-dimetilfenol
27	Bis(2-cloroetoxi)-metano
28	Ácido benzoico
29	2,4-diclorofenol
30	1,2,4-triclorobenceno
31	Naftaleno
32	2,6-diclorofenol
33	m-cloroanilina
34	Hexaclorobutadieno
35	N-nitrosobutilamina
36	4-cloro-3-metilfenol
37	2-metilnaftaleno
38	Hexaclorociclopentadieno
39	1,2,4,5-tetraclorobenceno

N.º	Compuesto
40	2,4,6-triclorofenol
41	2,4,5-triclorofenol
42	2-fluorobifenilo (patrón de sustitución)
43	1-cloronaftaleno
44	2-cloronaftaleno
45	o-nitroanilina
46	Dimetilftalato
47	2,6-dinitrotolueno
48	Acenaftileno
49	m-nitroanilina
50	Acenafteno
51	2,4-dinitrofenol
52	4-nitrofenol
53	Pentaclorobenceno
54	2,4-dinitrotolueno
55	Dibenzofurano
56	1-naftalenamina
57	2,3,4,6-tetraclorofenol
58	2-naftalenamina
59	Dietilftalato
60	Fluoreno
61	4-clorofenil fenil éter
62	p-nitroanilina
63	2-metilo-4,6-dinitrofenol
64	Difenilamina
65	Azobenceno
66	2,4,6-tribromofenol (patrón de sustitución)
67	Fenacetina
68	4-bromofenil fenil éter
69	Hexaclorobenceno
70	Pentaclorofenol
71	4-aminobifenilo
72	Pentacloronitrobenzoceno
73	Pronamida
74	Fenantreno
75	Antraceno
76	Dibutilftalato
77	Fluoranteno
78	Bencidina
79	Pireno

N.º	Compuesto
80	p-Terfenil-d <sub>1,4</sub> (patrón de sustitución)
81	p-dimetilaminoazobenceno
82	Ftalato de bencilo y butilo
83	3,3'-diclorobencidina
84	Benz[a]antraceno
85	Criseno
86	Bis(2-etilhexil)ftalato
87	Di-n-octilftalato
88	Benzo[b]fluoranteno
89	7,12-dimetilbenz[a]antraceno
90	Benzo[k]fluoranteno
91	Benzo(a)pireno
92	3-metilcolantreno
93	Dibenz[a,j]acridina
94	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
95	Dibenz(a,h)antraceno
96	Benzo[g,h,i]perileno
97	1,4-diclorobenceno-d <sub>4</sub> (patrón interno)
98	Naftaleno-d <sub>8</sub> (patrón interno)
99	Acenaftaleno-d <sub>10</sub> (patrón interno)
100	Fenantreno-d <sub>10</sub> (patrón interno)
101	Criseno-d <sub>12</sub> (patrón interno)
102	Perileno-d <sub>12</sub> (patrón interno)

## Métodos instrumentales

El sistema GC Agilent 7890B se configuró con una única ruta de flujo MS para la interfaz con una fuente de iones por El inerte y una columna DB-8270D Ultra Inerte de 30 m. En trabajos anteriores con la EPA 8270 se evaluó una lente drawout de 9 mm.<sup>4</sup> Sobre la base de otros trabajos anteriores, este estudio se centró en el uso de la lente drawout de 9 mm. En la tabla 2 se resumen los instrumentos de GC/MS y los consumibles utilizados. Los parámetros de los métodos GC y MSD (Tabla 3) se han optimizado con el fin de proporcionar un método de aproximadamente 24 minutos, manteniendo al mismo tiempo la resolución requerida para los pares de isómeros y siguiendo las directrices de la EPA 8270 para los parámetros de los métodos, tales como el rango y la velocidad de barrido. Para el análisis de la EPA 8270 se utilizó el liner Agilent splitless de una punta con frita Ultra Inerte (Figura 1).

## Instrumentos

Tabla 2. Instrumentos y consumibles para GC y MSD.

Parámetro	Valor
GC	Sistema GC Agilent 7890
MS	Sistema GC/MSD Agilent 5977 con fuente El inerte
Lente drawout	9 mm (ref. G3870-20449)
Jeringa	Jeringa cónica con émbolo de 10 µl con punta de PTFE Agilent Blue Line (G4513-80203)
Columna	Agilent DB-8270D ultrainerte, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (ref. 122-9732)
Liner	Liner de una punta splitless ultrainerte de Agilent con frita (ref. 5190-5112)
Séptum del inyector	Séptums antiadherentes Agilent Advanced Green de 11 mm (ref. 5183-4759 para paquete de 50).
Muestreador automático	Inyector 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)

## Condiciones del instrumento

Tabla 3. Condiciones de los instrumentos GC y MSD.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 µl
Inyector	Split/splitless: 280 °C, Splitless pulsado a 30 psi hasta 0,6 minutos, Purga de 50 ml/min una vez transcurrido 0,6 minutos, Purga del séptum conmutada 3 l/min
Programa de temperatura de la columna	40 °C (mantener durante 0,5 minutos), 10 °C/min hasta 100 °C, 25 °C/min hasta 260 °C, 5 °C/min hasta 280 °C, 15 °C/min a 320 °C (mantener 2 minutos)
Gas portador y velocidad de flujo	Helio, a un flujo constante de 1,3 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
Factor de ganancia	0,4
Umbral	0
Muestras A/D	4



Figura 1. Liner de una punta ultra inerte splitless con frita sinterizada.

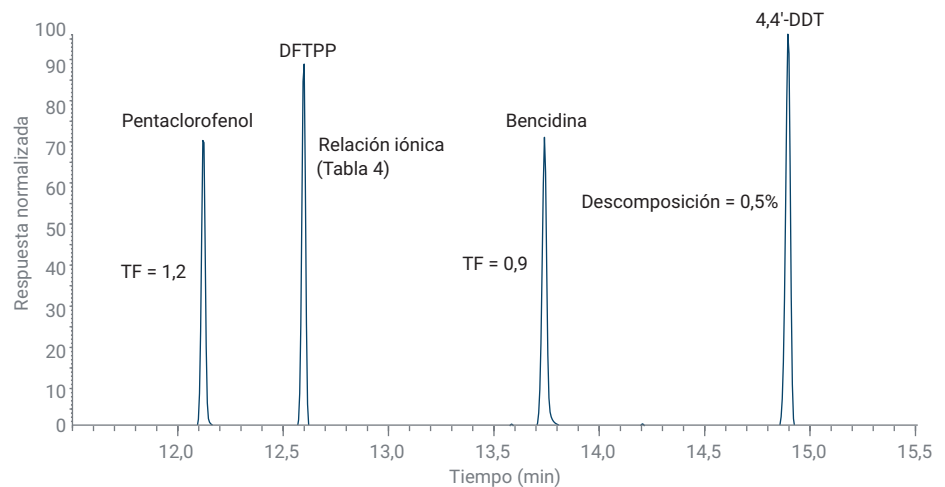
## Resultados y comentarios

De acuerdo con el método 8270, el sistema GC/MS debe superar las pruebas seleccionadas para determinar su idoneidad en el análisis cuantitativo antes de que las muestras puedan ser analizadas, especialmente cuando los datos se utilizan para la elaboración de informes reglamentarios. En las pruebas de idoneidad se incluye el patrón de sintonización DFTPP, que contiene DFTPP, 4,4'-DDT, pentaclorofenol y bencidina con el fin de validar el ajuste de MSD y el carácter inerte de la ruta de flujo. El DFTPP se utiliza para verificar la capacidad de ionización y la detección en el espectrómetro de masas. La descomposición, o la falta de ella, de 4,4'-DDT a 4,4'-DDE y 4,4'-DDD se utiliza para evaluar el carácter inerte de la ruta de flujo. Los compuestos de bencidina y pentaclorofenol también se utilizan para sondear el carácter inerte del sistema, donde la cola de pico de la bencidina indica una actividad básica, y la actividad ácida se identifica por la cola de pico del pentaclorofenol. Si no se cumplen los criterios de rendimiento del método 8270, el sistema no es adecuado para el análisis y se debe realizar el mantenimiento.

La Figura 2 muestra un cromatograma del patrón de sintonización a 25 µg/ml. El método 8270 propone una concentración de 50 µg/ml con la salvedad de que puede utilizarse una concentración más baja para instrumentos de mayor sensibilidad. Para este estudio, se optó por 25 µg/ml con el fin de evitar la sobrecarga de la columna y las medidas con sesgo de simetría de pico. La Tabla 4 enumera las relaciones iónicas del DFTPP medidas junto con las relaciones e intervalos especificados por el método 8270D. En el método 8270E, el número de iones registrados se modificó para que coincidiera con los iones del método 525 de la EPA, que es un conjunto más pequeño de iones, y se muestran en la Tabla 4.<sup>3</sup> Todas las relaciones medidas se encuentran dentro de los límites

requeridos. Se utilizó el factor de cola (TF) para comprobar la actividad ácido/básica del sistema con los compuestos de pentaclorofenol y bencidina. A partir de los requisitos del método, el TF medido al 10% de la altura del pico para el ion de cuantificación extraído no debe ser superior a 2,0. El TF para el pentaclorofenol fue de 1,0 y para la bencidina de 0,9, que cumple los requisitos.

El porcentaje de descomposición del 4,4'-DDT se utiliza para evaluar el carácter inerte del sistema. La suma combinada del área de los iones extraídos para el 4,4'-DDD y el 4,4'-DDE no debe exceder el 20 % del área del 4,4'-DDT para la idoneidad del sistema. El porcentaje de descomposición se midió al 0,9 % en la puesta en marcha inicial del sistema con el liner de fritas sinterizado.



**Figura 2.** Cromatograma de iones totales de una mezcla de sintonía de DFTPP del método 8270 en el liner de fritas sinterizado Agilent Ultra Inerte con un GC Agilent 7890 acoplado con un MSD 5977.

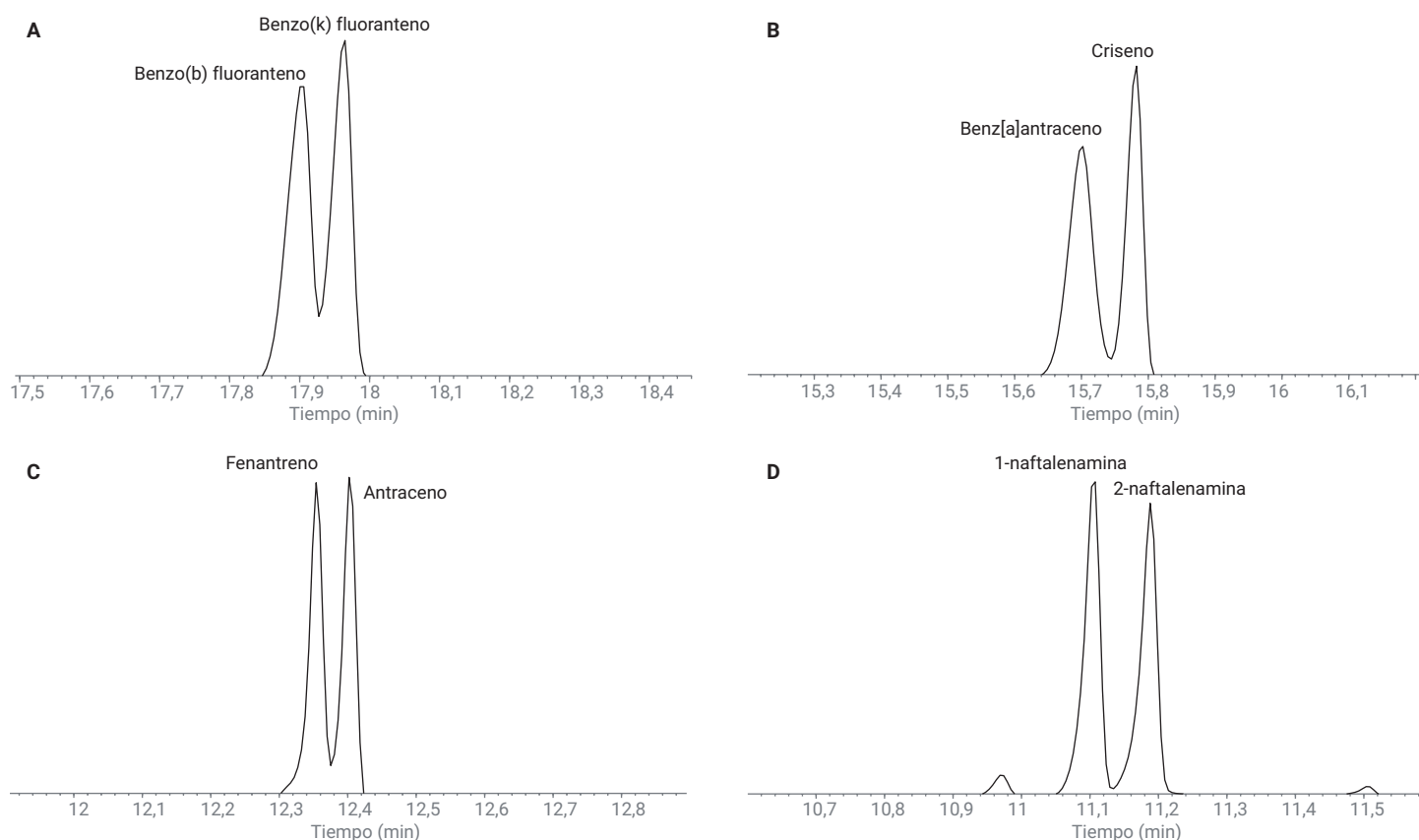
**Tabla 4.** Comprobación de sintonización DFTPP.

Masa diana	Relativo a la masa	Límite inferior (%)	Límite superior (%)	Abundancia relativa (%)	Supera/No supera
51	198	10	80	27,4	Supera
68	69	0	2	1,7	Supera
70	69	0	2	0,5	Supera
127	442	40	60	41,0	Supera
197	442	0	1	0,7	Supera
198	442	50	100	74,7	Supera
199	198	5	9	6,8	Supera
275	442	10	30	28,8	Supera
365	198	1	100	4,1	Supera
441	442	1	100	84,9	Supera
442	442	100	100	100	Supera
443	442	17	23	19,4	Supera

Además de verificar el carácter inerte del sistema y la sintonía del MSD, el método 8270 indica que debe mostrarse una resolución cromatográfica para eluir de cerca los pares de isómeros estructurales, como el benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno. Si se están registrando estos isómeros, el valle entre los dos isómeros estructurales no puede ser superior al 50 % de la altura máxima media de los picos de los isómeros.

El benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno se seleccionan generalmente como medida de la capacidad del sistema y parámetro del método para resolver isómeros. También se identificaron otros isómeros estructurales como isómeros de elución ajustada y se revisaron para su resolución, específicamente los pares de benz[a]antraceno y criseno, fenantreno y antraceno, y 1-naftalenamina y 2-naftalenamina. En la Figura 3A se ilustra la resolución

lograda para el benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno, donde el valle es inferior al 25 % de la altura media y se cumplen los criterios de resolución. En las Figuras 3B-D se muestra la separación de los otros pares de isómeros; todos están resueltos en la línea base o casi en la línea base. Después de superar las pruebas de idoneidad del sistema, se pueden obtener los datos de calibración. En la Figura 4 se muestra la separación de los compuestos diana, los análogos y los patrones internos para el método de 24 minutos.



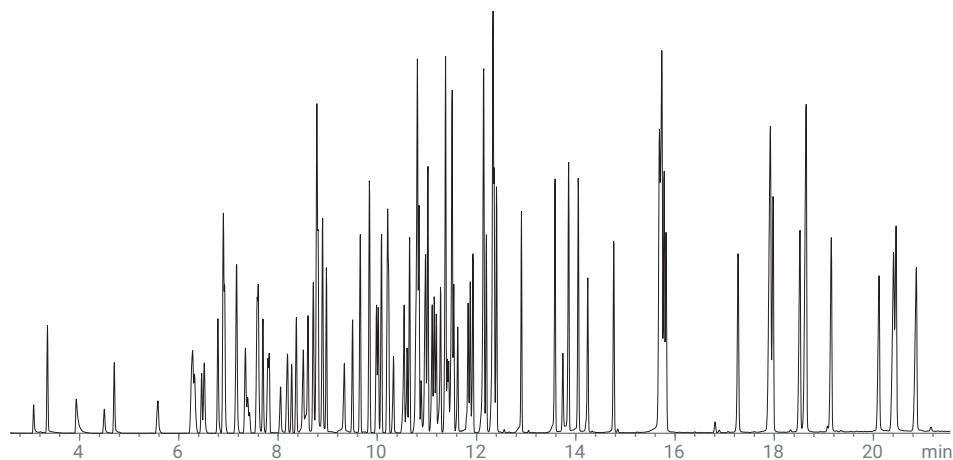
**Figura 3.** Cromatogramas de iones extraídos para pares de isómeros: (A) benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno, 252  $m/z$ ; (B) benz[a]antraceno y criseno, 228  $m/z$ ; (C) fenantreno y antraceno, 178  $m/z$ , y (D) 1-naftalenamina y 2-naftalenamina, 143  $m/z$ .

### Requisitos de calibración

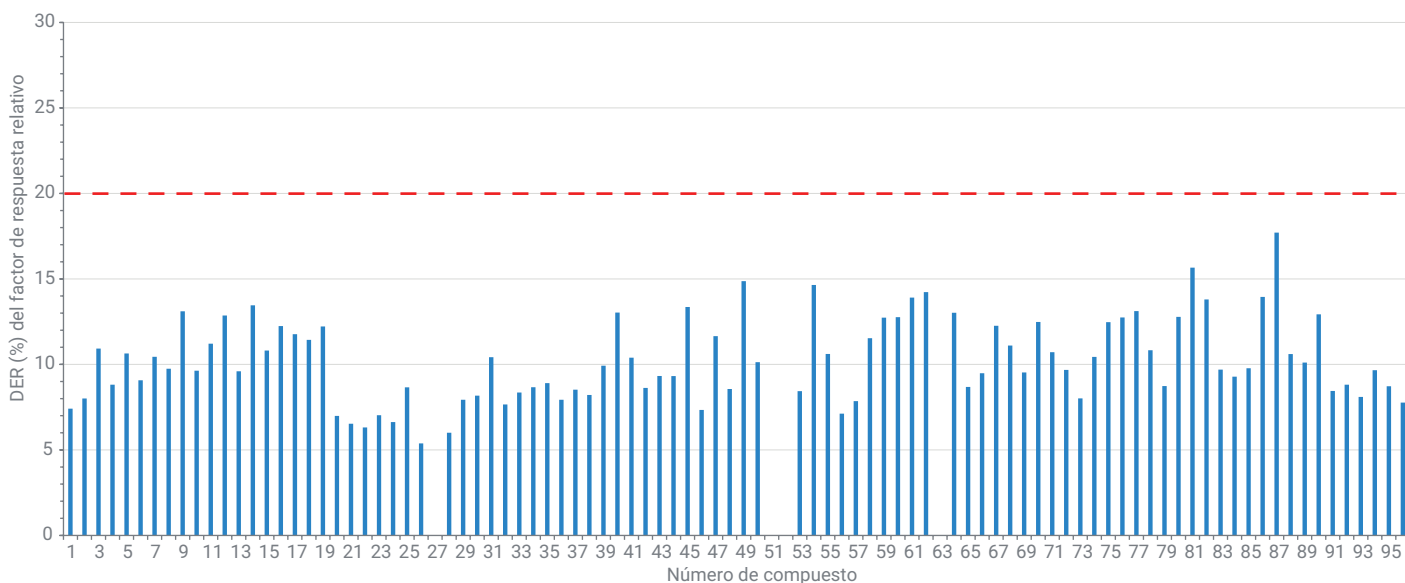
La calibración es, tal vez, el requisito más difícil de lograr y mantener de acuerdo con el método 8270. La lista de compuestos diana comprende una amplia gama de moléculas ácidas, básicas y neutras en distintas clases de analitos. En la Figura 4 se muestra el cromatograma de la mezcla al completo. El tipo y el rango de calibración de un analito específico dependen de la sensibilidad del instrumento GC/MS y de la naturaleza del compuesto. Algunos compuestos son más sensibles a la actividad superficial, la temperatura y la eficiencia de la detección, lo que hace que se utilicen y acepten diferentes métodos de calibración para la cuantificación. La calibración más sencilla y más aplicada utiliza el factor de respuesta promedio. Según el método, debe evaluarse un mínimo de cinco niveles de patrón y la desviación estándar relativa (DER) en los factores de respuesta debe estar dentro de un margen de  $\pm 20\%$ . En la Figura 5 se muestra el porcentaje de DER alcanzada para 93 de los 97 compuestos en un intervalo de 0,1 a 100  $\mu\text{g/ml}$  con 13 niveles de calibración. La DER media de los 93 compuestos fue del 10,25 %.

Algunos compuestos que son activos o lábiles tienden a tener factores de respuesta que varían en función de la concentración, en especial los compuestos de dinitrofenol. Para estos analitos, el método 8270 permite realizar la calibración con un ajuste de curva. El método estipula que el coeficiente de correlación (R) debe ser superior a 0,99 y que la concentración calculada del patrón más bajo debe estar dentro de un margen de  $\pm 20\%$  de la concentración real. En la Tabla 5 se indican los resultados de la calibración para los

cuatro compuestos restantes de los 97 mediante una regresión lineal ponderada de mínimos cuadrados con un factor de ponderación de  $1/x$ . En todos los casos, se cumplieron los criterios de calibración especificados, donde se seleccionaron los rangos de calibración para lograr el rango dinámico más amplio y cumplir los criterios con un modelo lineal. La desviación porcentual sería menor si el rango dinámico se redujera o si se utilizara un modelo de calibración de orden superior.



**Figura 4.** Cromatograma de iones totales que muestra la separación de los compuestos diana y sustitutos (10  $\text{ng}/\mu\text{l}$  para los compuestos diana y sustitutos) y los patrones internos (40  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ).



**Figura 5.** Porcentaje de DER en el factor promedio de respuesta para la calibración desde 0,1 hasta 100  $\mu\text{g/ml}$ . El límite del método 8270E en el %DER para el factor de respuesta se indica con la línea roja discontinua. La información detallada sobre el factor de respuesta se encuentra en el Apéndice.

## Estudio de matriz/repetibilidad del liner de frita sinterizado

Para entender la durabilidad del liner de frita sinterizado, se llevó a cabo un ciclo iterativo de inyecciones de matriz y controles de rendimiento. Por lo general, los laboratorios de ensayos medioambientales realizan el mantenimiento preventivo, como la sustitución de liners o el recorte de columnas, de forma periódica a fin de mantener la idoneidad del sistema y la integridad de la calibración con el tiempo al evitar la contaminación de la columna y de la fuente. De manera comparativa, este estudio siguió una estrategia por la cual se inyectaron muestras de matriz hasta que fallaron la idoneidad o la calibración, y a continuación se volvió a un rendimiento aceptable con mantenimiento correctivo, como el cambio de liner.

El estudio sobre la prueba se realizó mediante verificaciones de rendimiento entre 10 inyecciones de matriz, que consistieron en tres medidas relacionadas con las especificaciones del método 8270E, como:

- **CC:** Relaciones de sintonización correctas del DFTPP, factores de cola para pentaclorofenol y bencidina inferiores a 2,0 y un porcentaje de descomposición para el 4,4'-DDT inferior al 20 %.
- **CCV:** La deriva de la calibración de punto medio está dentro de un margen de  $\pm 20\%$  para más del 10 % de los compuestos diana.
- **Patrón interno:** Verificar que el área de la deriva del área del pico de patrón interno esté dentro de un factor de 2

Antes del primer conjunto de inyecciones de matriz, el sistema y el liner de frita se sometieron a pruebas de idoneidad del sistema, comentadas en la sección anterior, y se calibraron con los compuestos de la Tabla 1 y los parámetros del método 8270D que se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 5. Resultados de calibración con una regresión de mínimos cuadrados ponderada.

Compuesto n.º	Compuesto	R <sup>2</sup>	Intervalo de calibración (µg/ml)	Diferencia en porcentaje del patrón de nivel mínimo (se requiere un $\pm 30\%$ )
27	Ácido benzoico	0,9983	0,5 a 100	20,0
51	2,4-dinitrofenol	0,9989	0,5 a 100	8,0
52	4-nitrofenol	0,9958	0,2 a 100	-5,0
63	2-metilo-4,6-dinitrofenol	0,9964	0,5 a 100	-14,0

## Resultados del estudio

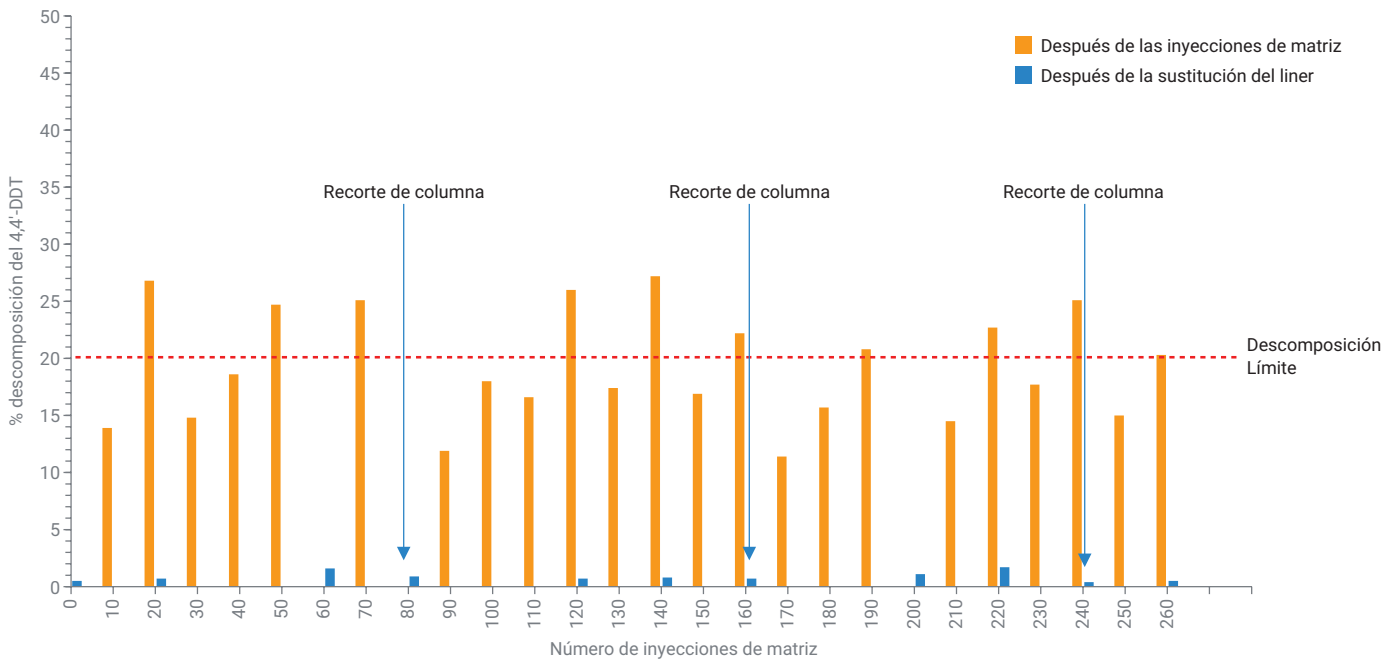
### Resultados del CC

Se analizaron diez liners en el transcurso del estudio con un total de 260 inyecciones de matriz y 370 inyecciones en total, incluidos los blancos de disolvente y las verificaciones de control de calidad. En la secuencia, las verificaciones de control de calidad y de CCV se realizaron con anterioridad a las inyecciones de matriz. Las verificaciones de QC y CCV se realizaron también tras cada 10 inyecciones de muestras de matriz y las secuencias generales se dividieron en grupos de 20 inyecciones de matriz, para una mayor eficiencia. Después de cada secuencia de 20 inyecciones de matriz, se revisaron los resultados de control de calidad y de CCV. Si se superaban las verificaciones, se introducía otra secuencia de 20 análisis de matriz, hasta llegar al fallo de las verificaciones de control de calidad y/o de CCV. Cuando el porcentaje de descomposición del DDT superaba el 20 %, se sustituía el liner y el séptum y se limpiaban rápidamente el inyector y el cierre basculante con frotis impregnados de diclorometano. A continuación, se volvió a someter a prueba el sistema con las verificaciones de control de calidad y de CCV. Tras cada sustitución del liner, el porcentaje de descomposición cayó por debajo del 20 % hasta una descomposición media del 0,9 %, donde la descomposición inicial más alta fue del 1,7 % y la más baja del 0,4 %. En

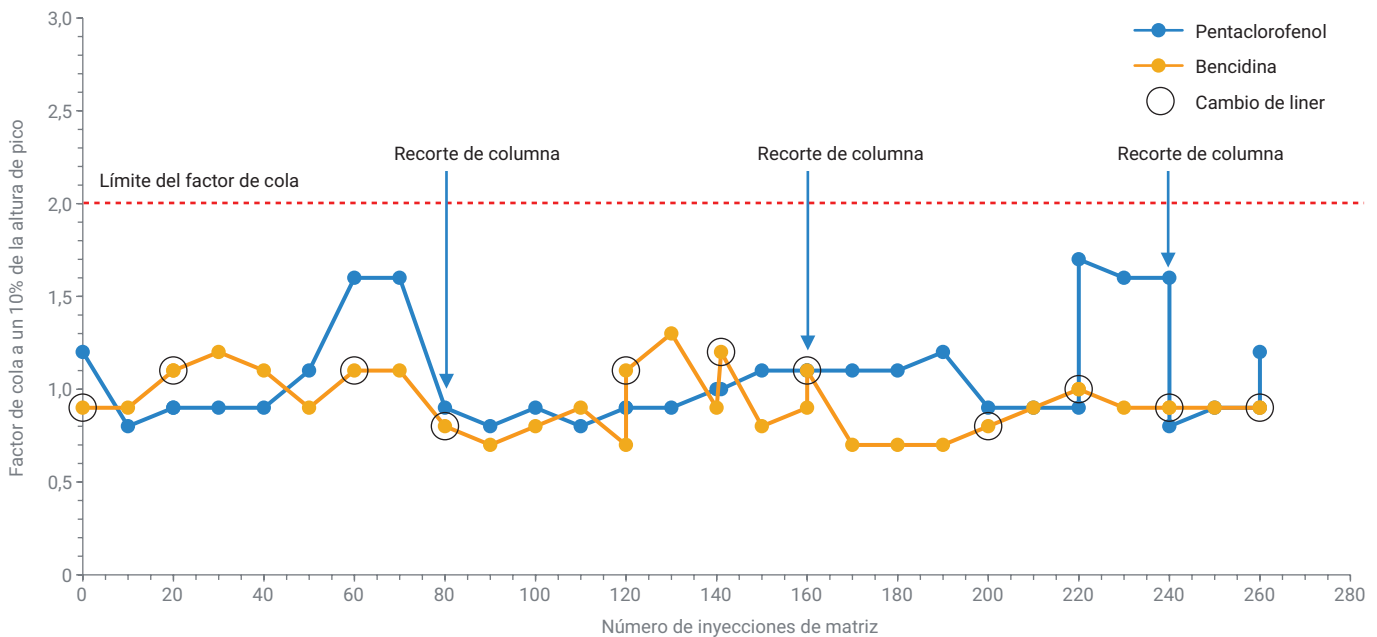
promedio, se realizaron 23 inyecciones de matriz antes de que se alcanzara o superara el límite de descomposición del % de DDT (20 %) para los liners de frita sinterizados. La acumulación de residuos en el liner es la causa más probable de la descomposición del 4,4'-DDT porque la sustitución del liner restableció la descomposición a valores muy por debajo del límite del 20 % (Figura 6). En el gráfico se indican los recortes de columna y, por lo general, se llevaron a cabo después de tres conjuntos de datos de liner de frita.

La muestra de control de calidad también contiene pentaclorofenol y bencidina con el fin de hacer un seguimiento de los factores de cola. La Figura 7 muestra los factores de cola para el pentaclorofenol y la bencidina, medidos después de la instalación de un liner y tras cada serie de 10 inyecciones de matriz. Desde la inyección de matriz 50 a la 80, el factor de cola del pentaclorofenol aumentó de 1,1 a 1,6, lo cual se aproxima al límite de 2,0. La columna se recortó e instaló un nuevo liner, tras lo cual el factor de cola volvió a ser de 1,0. La columna se recortó después de un aumento en el factor de cola del pentaclorofenol en torno a las inyecciones de matriz de la 220 a la 240. El factor de cola descendió a 0,8 después de la sustitución del liner y el recorte de la columna. En promedio, el factor de cola para el pentaclorofenol fue de 1,06, y el factor de cola para la bencidina fue de 0,94.





**Figura 6.** Descomposición y recuperación del 4,4'-DDT después de la sustitución del liner (azul) y después de la inyección de matriz (naranja). El límite de descomposición del método 8270E se indica con la línea de puntos roja. Los recortes de columna se indican con una flecha en cada número de inyección de matriz correspondiente.



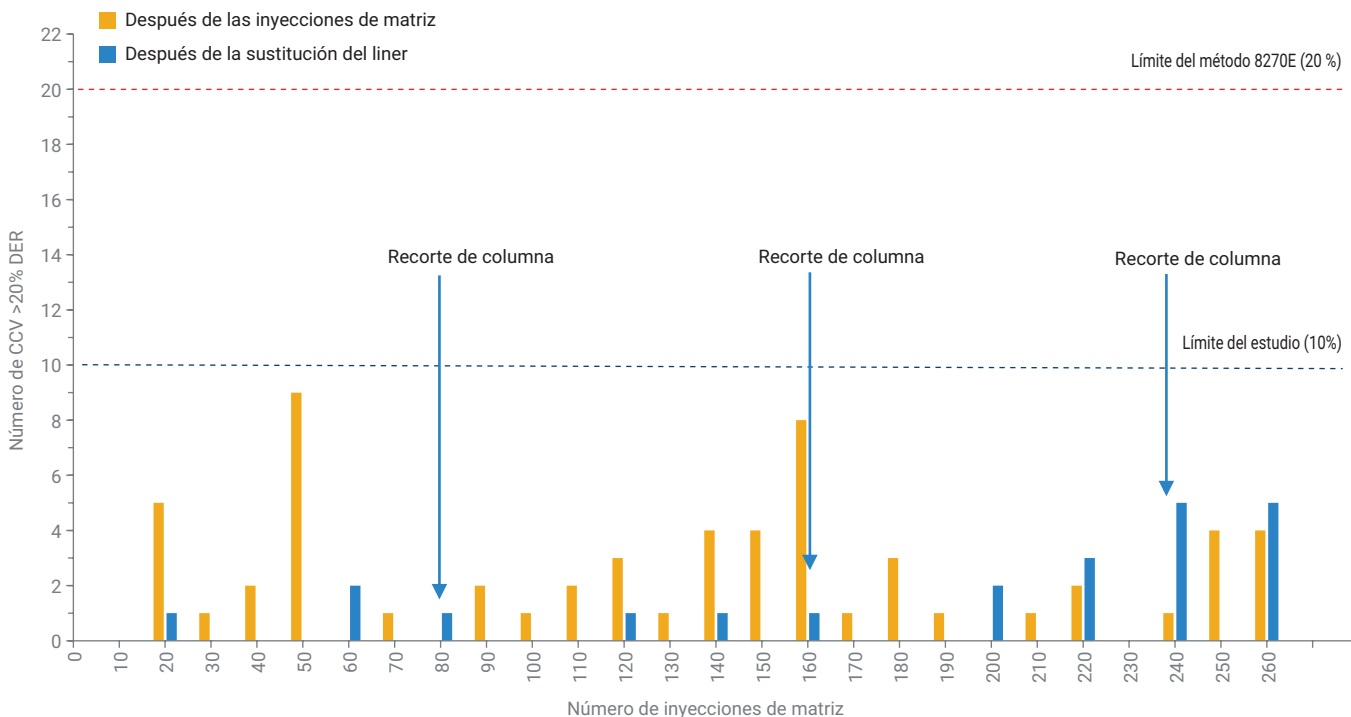
**Figura 7.** Medidas del factor de cola después de la sustitución del liner y recorte de columna para el pentaclorofenol (azul) y la bencidina (naranja). El límite del factor de cola del método 8270E se indica con la línea de puntos roja. Cada cambio de liner se indica con un círculo negro abierto y se sitúa sobre la medida del factor de cola de la bencidina para obtener una visualización simplificada de los cambios de liner a lo largo del número de inyecciones de la matriz. Los recortes de columna se indican con una flecha en cada número de inyección de matriz correspondiente.

## Resultados de CCV

De acuerdo con el método 8270, la calibración debe verificarse cada 12 horas mediante la inyección de un patrón en un punto medio de la curva de calibración. La concentración calculada debe estar dentro de un margen de  $\pm 20\%$  de la concentración real para que la curva de calibración sea válida. Si más del 20 % de los compuestos no supera la verificación de calibración, el sistema se considera inadecuado y deben adoptarse medidas correctoras. En este estudio, el límite para las medidas correctivas se redujo a un índice de fallos del 10% para los 96 compuestos diana y sustitutos o más de nueve compuestos fuera de los límites de  $\pm 20\%$ . En la Figura 8 se ilustran los resultados del CCV, en los

que no se logró el fallo del CCV ni antes ni en el mismo número de inyecciones que cuando se superó el límite de descomposición porcentual de DDT. Para el liner 2, nueve compuestos quedaron fuera de la especificación del método después de 30 inyecciones de matriz, lo cual se acercaba al límite del estudio. En la Tabla 3 del Apéndice se enumeran los compuestos que estaban fuera de los límites del CCV después de la instalación del liner y cuando cada liner alcanzó o superó el límite porcentual de descomposición del 20 % de DDT. Después de la sustitución del liner, el número de compuestos que fallaron en la calibración cayó o permaneció por debajo del límite del estudio del 10 %. Cabe señalar que, en la mayoría de los

casos, la sustitución del liner puede reducir el número de compuestos que fallan en la calibración, a excepción de las sustituciones del liner tras más de 200 inyecciones de matriz. Para estos últimos liners e inyecciones de matriz, los índices de fallo siguen estando muy por debajo del límite del 10 % del estudio, pero estos índices pueden ser mayores que los valores anteriores debido a que la matriz ha migrado a la columna. El reemplazo de columnas redujo el índice de fallos del CCV a dos compuestos, el 4-aminobifenilo y la bencidina. Ambos compuestos presentaron respuestas más altas que la calibración inicial, lo cual indica que la causa de los fallos del CCV estaba aislada en la columna y no en la ruta de flujo o en la fuente de iones.



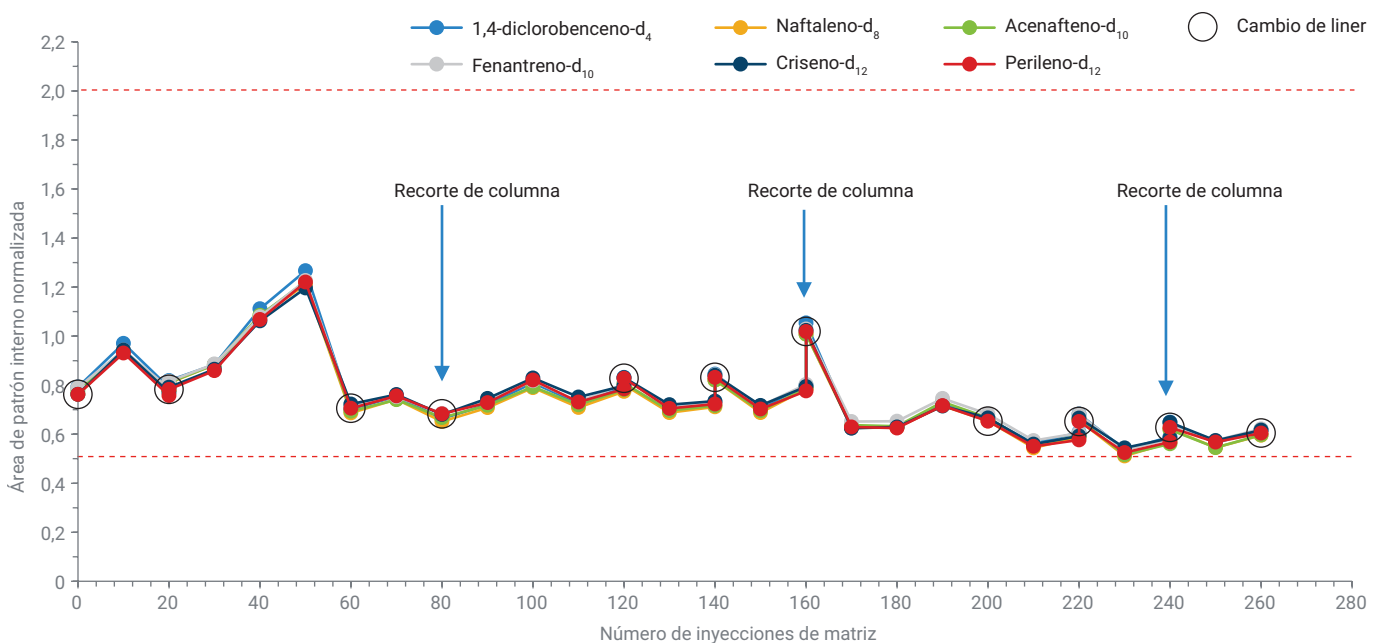
**Figura 8.** Número de fallos de CCV después de la sustitución del liner (azul) y después de las inyecciones de matriz (naranja). El límite del método 8270E se indica con una línea de puntos roja y el límite del estudio con una línea de puntos azul. Los recortes de columna se indican con una flecha en cada número de inyección de matriz correspondiente.

## Resultados del patrón interno

El método 8270 establece que la variabilidad en el área de los patrones internos no debe superar un factor de 2 (del 50 % al 200 %) cuando se normalizan las áreas. Si se supera este factor del área de calibración, el sistema no será apto para el análisis y deberán adoptarse medidas correctivas. Por lo general, la pérdida de respuesta de los patrones internos está relacionada con la contaminación de la fuente de iones.

La Figura 9 muestra el área normalizada para los patrones internos en más de 260 inyecciones. A lo largo del estudio, el área de patrón interno se mantuvo dentro del intervalo especificado. Para el liner 2 (inyecciones de matriz de 20 a 50), se produjo un aumento constante del área normalizada del patrón interno a 1,25 durante las 30 inyecciones de matriz, momento en el que el porcentaje de descomposición del DDT superó el 20 % (Figura 6) y el número de fallos de CCV

alcanzó los nueve compuestos (Figura 8 y Tabla A3 del Apéndice). Al instalar un nuevo liner, el área normalizada se redujo ligeramente, pero permaneció dentro de los límites del área del patrón interno. Con el tiempo, se observó una tendencia a la baja en el área normalizada del patrón interno, cosa que se espera a medida que la columna y la fuente se contaminan con inyecciones continuadas de la matriz del suelo.



**Figura 9.** Área de pico de patrón interno normalizada a través de 260 inyecciones para los seis compuestos de patrón interno. Cada cambio de liner se indica con un círculo negro abierto y se sitúa sobre la medida del patrón interno normalizado para obtener una visualización simplificada de los cambios de liner a lo largo del número de inyecciones de matriz. Los recortes de columna se indican con una flecha en cada número de inyección de matriz correspondiente.

## Conclusión

Este estudio demuestra la idoneidad del liner de fritada de una punta splitless ultrainerte de Agilent para el análisis de compuestos orgánicos semivolátiles. El liner puede cumplir fácilmente los requisitos de rendimiento especificados por el método 8270E de la US EPA. Además, las inyecciones repetitivas de un extracto de suelo mostraron la resistencia del liner de fritada a una matriz compleja, ya que la fritada sinterizada aportaba una barrera considerable a la matriz. Además, los liners de fritada sinterizados tienen menos riesgo de formación de nuevos puntos activos por rotura de lana de vidrio o desplazamiento de la lana de vidrio por cambios de presión en el inyector. Los liners de fritada sinterizados también mostraron que la desactivación ultra inerte era consistente con el bajo porcentaje de descomposición del 4,4'-DDT (por debajo del 1 % en promedio) en los cambios de liner y con la capacidad de usar la misma curva de calibración tras 10 cambios de liner.

## 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. 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, Febrero **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, Junio **2018**.
4. Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles con el cromatógrafo de gases Agilent GC 9000 Intuvo, *Agilent Technologies*, número de publicación 5991-7256ES, **2016**, **2018**.

## Apéndice A

**Apéndice Tabla A1.** Tiempos de retención, factores de respuesta, factores de respuesta promedio y DER (%) para los compuestos diana y sustitutos en un intervalo de 0,1 a 100 µg/µl.

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (µg/ml)													Media	DER (%)
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	N-nitrosodimetilamina	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-picolina	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Éster metílico y ácido metanosulfónico	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-fluorofenol (patrón de sustitución)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Éster etílico y ácido metanosulfónico	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Fenol- d <sub>5</sub> (patrón de sustitución)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Fenol	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Anilina	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Bis(2-cloroetil) éter	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-clorofenol	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-diclorobenceno	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-diclorobenceno	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Alcohol bencílico	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-diclorobenceno	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-metilfenol (o-cresol)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Éter de Bis(2-cloro-1-metiletilo)	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Acetofenona	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	p-cresol	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	N-Nitrosodi-n-propilamina	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Hexacloroetano	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Nitrobencono- d <sub>5</sub> (patrón de sustitución)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Nitrobencono	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-Nitrosopiperidina	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Isoforona	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-nitrofenol	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-dimetilfenol	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Bis(2-cloroetoxi)- metano	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Ácido benzoico	8,551	Regresión lineal														
29	2,4-diclorofenol	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-triclorobenceno	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Naftaleno	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-diclorofenol	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	m-cloroanilina	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Hexaclorobutadieno	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	N-nitrosobutilamina	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-cloro-3-metilfenol	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-metilnaftaleno	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Hexaclorociclopentadieno	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-tetraclorobenceno	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-triclorofenol	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-triclorofenol	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-fluorobifenilo (patrón de sustitución)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-cloronaftaleno	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-cloronaftaleno	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	o-nitroanilina	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36
46	Dimetilftalato	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (µg/ml)													Media	DER (%)
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
47	2,6-dinitrotolueno	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65
48	Acenaftileno	10,642	1,980	1,718	1,991	2,052	2,056	2,176	2,105	2,099	1,893	1,874	1,774	1,711	1,705	1,933	8,56
49	m-nitroanilina	10,755	0,208	0,188	0,236	0,275	0,279	0,307	0,312	0,323	0,296	0,303	0,285	0,276	0,264	0,273	14,87
50	Acenafteno	10,835	1,545	1,272	1,360	1,385	1,386	1,434	1,354	1,350	1,229	1,213	1,153	1,111	1,110	1,300	10,13
51	2,4-dinitrofenol	10,867	Regresión lineal														
52	4-nitrofenol	10,931	Regresión lineal														
53	Pentaclorobenceno	10,963	0,706	0,595	0,645	0,676	0,672	0,694	0,661	0,665	0,606	0,598	0,557	0,564	0,557	0,631	8,43
54	2,4-dinitrotolueno	11,001	0,317	0,280	0,346	0,402	0,413	0,459	0,459	0,467	0,429	0,429	0,413	0,362	0,361	0,395	14,65
55	Dibenzofurano	11,011	1,956	1,664	1,830	1,895	1,879	1,977	1,865	1,819	1,665	1,628	1,539	1,471	1,430	1,740	10,61
56	1-naftalenamina	11,092	1,148	1,019	1,139	1,184	1,200	1,236	1,035	1,113	1,000	1,047	1,005	1,073	1,077	1,098	7,12
57	2,3,4,6-tetraclorofenol	11,140	0,329	0,299	0,345	0,362	0,362	0,390	0,392	0,403	0,371	0,376	0,354	0,348	0,341	0,359	7,85
58	2-naftalenamina	11,177	1,231	0,987	1,212	1,257	1,215	1,230	0,846	1,084	0,948	1,072	1,031	1,068	1,077	1,097	11,53
59	Dietilftalato	11,257	1,763	1,370	1,631	1,502	1,518	1,588	1,501	1,499	1,377	1,372	1,224	1,184	1,131	1,435	12,74
60	Fluoreno	11,364	1,515	1,239	1,418	1,468	1,471	1,528	1,453	1,432	1,297	1,250	1,149	1,065	1,042	1,333	12,76
61	4-clorofenil fenil éter	11,370	0,749	0,635	0,718	0,723	0,735	0,750	0,713	0,705	0,641	0,614	0,561	0,507	0,486	0,657	13,91
62	p-nitroanilina	11,380	0,251	0,223	0,287	0,313	0,323	0,352	0,361	0,372	0,340	0,286	0,281	0,305	0,283	0,306	14,23
63	2-metilo-4,6-dinitrofenol	11,418	Regresión lineal														
64	Difenilamina	11,493	2,231	1,880	2,185	2,239	2,271	2,379	2,257	2,244	2,013	1,955	1,790	1,635	1,550	2,048	13,02
65	Azobenceno	11,530	0,647	0,556	0,629	0,666	0,679	0,715	0,695	0,806	0,726	0,708	0,685	0,656	0,638	0,678	8,68
66	2,4,6-tribromofenol (patrón de sustitución)	11,610	0,167	0,140	0,163	0,175	0,173	0,189	0,191	0,193	0,173	0,179	0,164	0,152	0,150	0,170	9,48
67	Fenacetina	11,803	0,283	0,240	0,287	0,319	0,322	0,359	0,365	0,370	0,336	0,347	0,302	0,302	0,280	0,316	12,26
68	4-bromofenil fenil éter	11,867	0,261	0,228	0,254	0,266	0,268	0,276	0,274	0,273	0,243	0,242	0,227	0,199	0,196	0,247	11,10
69	Hexaclorobenceno	11,921	0,336	0,294	0,316	0,327	0,334	0,345	0,335	0,333	0,299	0,296	0,279	0,263	0,258	0,309	9,53
70	Pentaclorofenol	12,124	0,158	0,139	0,164	0,179	0,185	0,205	0,213	0,216	0,193	0,191	0,178	0,168	0,165	0,181	12,48
71	4-aminobifenilo	12,129	0,781	0,682	0,779	0,805	0,786	0,836	0,755	0,834	0,751	0,742	0,687	0,603	0,589	0,741	10,71
72	Pentacloronitrobenzeno	12,140	0,104	0,091	0,107	0,116	0,114	0,125	0,126	0,126	0,112	0,112	0,105	0,102	0,100	0,111	9,68
73	Pronamida	12,188	0,352	0,300	0,362	0,387	0,394	0,420	0,407	0,394	0,357	0,358	0,338	0,321	0,309	0,361	10,44
74	Fenantreno	12,348	1,451	1,198	1,219	1,211	1,248	1,285	1,227	1,218	1,100	1,059	1,021	0,925	0,958	1,163	12,47
75	Antraceno	12,391	1,296	1,120	1,190	1,261	1,272	1,293	1,230	1,169	1,042	0,999	0,917	0,925	0,958	1,129	12,75
76	Dibutilftalato	12,899	1,503	1,172	1,285	1,318	1,341	1,435	1,427	1,372	1,225	1,193	1,099	1,013	0,968	1,258	13,12
77	Fluoranteno	13,573	1,281	1,155	1,248	1,315	1,317	1,399	1,370	1,311	1,170	1,146	1,072	1,028	0,993	1,216	10,83
78	Bencidina	13,734	0,467	0,433	0,482	0,438	0,394	0,452	0,368	0,438	0,350	0,427	0,427	0,437	0,451	0,428	8,74
79	Pireno	13,846	1,415	1,300	1,397	1,447	1,476	1,540	1,502	1,432	1,276	1,233	1,102	1,053	1,062	1,326	12,78
80	p-Terfenil-d <sub>4</sub> (patrón de sustitución)	14,044	1,000	0,876	0,968	1,028	1,018	1,111	1,036	1,051	0,963	0,981	0,924	0,863	0,854	0,975	8,01
81	p-dimetilaminoazobenceno	14,231	0,224	0,188	0,246	0,277	0,274	0,319	0,311	0,333	0,311	0,331	0,322	0,311	0,318	0,290	15,66
82	Ftalato de bencilo y butilo	14,755	0,445	0,394	0,472	0,517	0,511	0,599	0,598	0,629	0,591	0,627	0,609	0,583	0,600	0,552	13,80
83	3,3'-Diclorobencidina	15,665	0,419	0,355	0,404	0,448	0,458	0,495	0,476	0,503	0,473	0,488	0,456	0,426	0,403	0,446	9,69
84	Benz[a]antraceno	15,686	1,535	1,610	1,409	1,407	1,393	1,487	1,365	1,395	1,258	1,341	1,263	1,185	1,188	1,372	9,28
85	Criseno	15,761	1,254	1,134	1,220	1,228	1,257	1,325	1,230	1,220	1,098	1,131	1,073	1,012	0,920	1,162	9,78
86	Bis(2-etilhexil)ftalato	15,814	0,666	0,571	0,689	0,783	0,809	0,882	0,895	0,939	0,890	0,908	0,863	0,784	0,715	0,799	13,95
87	Di-n-octilftalato	17,253	0,948	0,867	1,044	1,185	1,234	1,393	1,439	1,559	1,454	1,535	1,493	1,441	1,448	1,311	17,71
88	Benzo[b]fluoranteno	17,874	1,270	1,076	1,203	1,300	1,342	1,438	1,385	1,488	1,469	1,535	1,480	1,518	1,588	1,392	10,60
89	7,12-dimetilbenz[a]antraceno	17,879	0,517	0,439	0,507	0,546	0,556	0,607	0,598	0,630	0,598	0,623	0,614	0,610	0,628	0,575	10,11
90	Benzo[k]fluoranteno	17,933	1,215	1,089	1,217	1,303	1,284	1,428	1,311	1,375	1,237	1,145	1,087	0,938	0,924	1,196	12,93
91	Benzo(a)pireno	18,489	1,119	0,945	1,072	1,176	1,159	1,298	1,240	1,319	1,223	1,275	1,216	1,194	1,214	1,189	8,45
92	3-metilcolantreno	19,120	0,529	0,475	0,545	0,575	0,588	0,644	0,637	0,665	0,615	0,633	0,603	0,599	0,591	0,592	8,82
93	Dibenz[a,j]acridina	20,077	0,838	0,738	0,842	0,887	0,909	0,997	0,960	1,018	0,937	0,955	0,906	0,905	0,890	0,906	8,10
94	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	20,355	1,065	0,935	1,021	1,071	1,097	1,208	1,172	1,238	1,158	1,215	1,314	1,289	1,244	1,156	9,66
95	Dibenz(a,h)antraceno	20,414	1,067	0,945	1,050	1,108	1,130	1,232	1,196	1,245	1,134	1,111	1,034	0,998	0,968	1,094	8,72
96	Benzo[g,h,i]perileno	20,810	1,089	0,956	1,039	1,106	1,005	1,210	1,137	1,177	1,084	1,069	0,996	0,977	0,956	1,061	7,76

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

N.º	Compuesto	TR (min)	Nivel de concentración (µg/ml)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Ácido benzoico	8,551	NA	NA	0,6	0,68	0,86	NA	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
			y = 0,004829x - 0,002393, ponderación 1/x, R² = 0,9983												
51	2,4-dinitrofenol	10,867	NA	NA	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
			y = 0,00522x - 0,001372, ponderación 1/x, R² = 0,9989												
52	4-nitrofenol	10,931	NA	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
			y = 0,007200x - 8,818888 × 10⁻⁴, ponderación 1/x; R² = 0,9958												
63	2-metilo-4,6-dinitrofenol	11,418	NA	NA	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
			y = 0,005832x - 2,620849 × 10⁻⁴, ponderación 1/x, R² = 0,9964												

**Tabla A3.** Nombres de compuestos, en la mezcla de verificación de calibración continua (CCV), que no han superado la verificación CCV ( $\pm 20\%$  de RF promedio de la curva de calibración) por liner, en el momento en que se instaló el liner y en el momento en que el liner alcanzó una descomposición del 20 % para el 4,4'-DDT.

Compuestos que fallaron en CCV		
Número de liner	Instalación/sustitución del liner	Compuestos que fallan en CCV cuando el liner o el sistema supera el 20 % de descomposición de DDT
Liner 1	-	Bis(2-cloro-1-metiletil)éter 2,4-Dinitrofenol <i>p</i> -Nitroanilina <i>Bis</i> (2-etilhexil)ftalato Ftalato de di- <i>n</i> -octilo
Liner 2	2-metilo-4,6-dinitrofenol	2,4,6-Triclorofenol <i>o</i> -Nitroanilina 2,6-Dinitrotolueno Pentaclorofenol Bencidina <i>p</i> -dimetilaminoazobenceno Ftalato de bencilo y butilo Ftalato de di- <i>n</i> -octilo Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pireno
Liner 3	2-Metilo-4,6-dinitrofenol Bencidina	2,4-dinitrofenol
Liner 4	2-metilo-4,6-dinitrofenol	Ácido benzoico Pentaclorofenol 2,4,6-tribromofenol
Liner 5	2-metilo-4,6-dinitrofenol	2,6-Dinitrotolueno <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenol Pentaclorofenol
Liner 6	2-metilo-4,6-dinitrofenol	<i>o</i> -nitroanilina 2,6-dinitrotolueno 2,4-dinitrotolueno 2,3,4,6-tetraclorofenol <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenol Pentaclorofenol Bencidina
Liner 7	2-metilo-4,6-dinitrofenol	Ácido benzoico
Liner 8	2-Metilo-4,6-dinitrofenol Bencidina	<i>p</i> -nitroanilina 2,6-dinitrotolueno
Liner 9	Ácido benzoico 2,4-dinitrofenol 2-naftilamina	Hexaclorociclopentadieno
Liner 10	Ácido benzoico <i>p</i> -nitroanilina 2-metil-4,6-dinitrofenol 2,4,6-tribromofenol Pentaclorofenol	2,4-Dinitrotolueno <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenol Pentaclorofenol

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.