

Analisi di composti organici semivolatili con idrogeno come gas di trasporto e sorgente ionica Agilent HydroInert mediante gascromatografia/spettrometria di massa

Autore

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

La gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS) è parte integrante dell'analisi di composti organici semivolatili (SVOC) in matrici ambientali. La recente carenza di forniture di elio (He) ha costretto le organizzazioni a prendere in seria considerazione l'idrogeno (H_2) come gas di trasporto; la maggior parte delle analisi GC/MS con questo gas, tuttavia, presenta una sensibilità ridotta e incorre in reazioni di idrogenazione o dechlorazione nelle sorgenti. La sorgente Agilent HydroInert preserva la capacità di eseguire analisi in un ampio intervallo di calibrazione (0,1-100 $\mu\text{g/mL}$) e soddisfa i criteri di calibrazione del metodo 8270 dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA) degli Stati Uniti con l'uso di H_2 come gas di trasporto.

Introduzione

La GC/MS è considerata la tecnica analitica di prima scelta per l'analisi degli SVOC. Gli enti normativi governativi hanno stabilito metodi e fissato criteri relativi alle prestazioni per la misura degli SVOC identificati come inquinanti nelle matrici ambientali e industriali. Per esempio, il metodo 8270 (versioni 8270D e 8270E) dell'EPA degli Stati Uniti include un elenco di oltre 200 composti analizzabili mediante GC/MS da estratti di rifiuti solidi, terreno, aria e acqua.^{1,2} Il metodo 8270 include SVOC appartenenti a diverse classi di analiti, da composti acidi, basici e neutri a idrocarburi policiclici aromatici (IPA); il metodo, inoltre, contiene specifiche e requisiti dettagliati per l'analisi quantitativa degli SVOC.

Da molti anni a questa parte la disponibilità di elio (He) è motivo di preoccupazione ma l'interesse nella transizione a gas di trasporto alternativi, come l'idrogeno (H₂), è cresciuto significativamente negli ultimi anni. I sistemi MS esistenti, tuttavia, soffrono di problemi quali l'idrogenazione di alcuni gruppi funzionali, per esempio i nitrocomposti, o la dechlorazione dei composti altamente clorurati; questi problemi altererebbero gli spettri di massa di un picco nel cromatogramma ionico totale (TIC) e potrebbero comportare errori di identificazione dei composti. La sorgente Extractor di nuova concezione per il sistema GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus risolve questi problemi correlati all'H₂ e aiuta a migliorare le prestazioni delle applicazioni GC/MS che impiegano H₂ come gas di trasporto. La sorgente HydroInert con gas di trasporto H₂ preserva la fedeltà spettrale e può consentire agli utilizzatori di continuare a usare le biblioteche di spettri di massa e i metodi quantitativi esistenti basati sull'He.

Questa nota applicativa illustra la capacità della sorgente HydroInert di consentire l'uso di H₂ come gas di trasporto, preservando al tempo stesso i gruppi funzionali critici come i gruppi nitro e gli alogeni. Il mantenimento della fedeltà spettrale è un passo in avanti significativo per l'uso di H₂ come gas di trasporto con i sistemi GC/MS, in particolare per le analisi ambientali, per esempio il metodo EPA 8270. È stato inoltre sviluppato un metodo per EPA 8270 che mantiene una sensibilità simile a un'analisi con He come gas di trasporto; ciò consente di calibrare la maggior parte dei composti tra 0,1 e 100 µg/mL con interpolazioni lineari per meno del 20% dei composti.

Condizioni sperimentali

È stato selezionato un insieme di soluzioni madre di standard, contenente 119 composti target e surrogati, per ottenere una miscela rappresentativa di composti acidi, basici e neutri, oltre che includere diverse classi di composti, dai nitrofenoli agli IPA. Le concentrazioni delle nove soluzioni madre di standard di analiti target erano pari a 2.000 µg/mL; i relativi codici sono riportati di seguito: SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 e US-211. La piridina è stata diluita da uno standard puro fino a 1.000 µg/mL come standard di lavoro. Lo standard di surrogati (codice ISM-332) conteneva sei composti a 2.000 µg/mL, come indicato in Tabella 1. Una miscela di standard interni di sei IPA deuterati (codice ISM-560) è stata impiegata per il recupero e la calibrazione. Le soluzioni madre degli standard sono state combinate e diluite in diclorometano per preparare una soluzione standard di lavoro a una concentrazione di 200 µg/mL. La soluzione standard di lavoro è stata quindi diluita per preparare gli standard di calibrazione alle seguenti concentrazioni nominali per i composti target e i surrogati: 0,1, 0,2, 0,5, 0,8, 1, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75 e 100 µg/mL. Gli standard interni sono stati aggiunti a ogni standard di calibrazione al livello di concentrazione di 40 µg/mL. La Tabella 1 riporta un elenco dei composti utilizzati nello studio. I numeri dei composti indicati in Tabella 1 sono stati assegnati in base all'ordine di ritenzione dei composti target e dei surrogati; gli standard interni sono stati riportati in fondo alla tabella, a prescindere dall'ordine di ritenzione.

Lo standard di tuning (codice GCM-150), contenente una miscela di benzidina, pentaclorofenolo, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT) e decafluorotriifenilfosfina (DFTPP), è stato diluito a una concentrazione di 25 µg/mL e utilizzato per ottenere le impostazioni di tuning e calibrazione MS.

È stata preparata una miscela composita di terreni estratti con diclorometano per l'analisi con il metodo EPA 8270. La miscela, un residuo di matrice rappresentativa che si riscontra tipicamente nei laboratori, è stata ottenuta da Pace Analytical (Mt. Juliet, TN).

Tabella 1. Composti target, surrogati e standard interni.

N.	Composto	N.	Composto	N.	Composto
1	N-nitrosodimetilammina	43	4-cloro-3-metilfenolo	85	Pentaclorofenolo
2	Piridina	44	2-metilnaftalene	86	Pentacloronitrobenzene
3	2-picolina	45	Esaclorociclopentadiene	87	Propizamide
4	N-nitroso-N-metiletilammina	46	1,2,4,5-tetraclorobenzene	88	Dinoseb
5	Metil-metansolfonato	47	2,4,6-triclorofenolo	89	Disulfoton
6	2-fluorofenolo	48	2,4,5-triclorofenolo	90	Fenantrene
7	N-nitrosodietilammina	49	2-fluorodifenile (surrogato)	91	Antracene
8	Etil-metansolfonato	50	2-cloronaftalene	92	Paration metile
9	Fenolo-d ₆ (surrogato)	51	1-cloronaftalene	93	Dibutilftalato
10	Fenolo	52	2-nitroanilina	94	Parathion
11	Anilina	53	Dimetilftalato	95	4-nitrochinolina-1-ossido
12	Bis(2-cloroetil)etere	54	2,6-dinitrotoluene	96	Fluorantene
13	2-clorofenolo	55	Acenaftilene	97	Benzidina
14	1,3-diclorobenzene	56	<i>m</i> -nitroanilina	98	Pirene
15	1,4-diclorobenzene	57	Acenaftene	99	Aramite
16	Alcool benzilico	58	2,4-dinitrofenolo	100	<i>p</i> -terfenile-d ₁₄ (surrogato)
17	1,2-diclorobenzene	59	4-nitrofenolo	101	Aramite II
18	2-metilfenolo (<i>o</i> -cresolo)	60	Pentaclorobenzene	102	<i>p</i> -(dimetilammino)azobenzene
19	Bis(2-cloro-1-metiletile)etere	61	2,4-dinitrotoluene	103	Clorobenzilato
20	1-nitrosopirrolidina	62	Dibenzofurano	104	3,3'-dimetilbenzidina
21	<i>p</i> -cresolo	63	1-naftalenammina	105	Benzil butil ftalato
22	N-nitroso-di- <i>n</i> -propilammina	64	2,3,4,6-tetraclorofenolo	106	3,3'-diclorobenzidina
23	Acetofenone	65	2-naftalenammina	107	Benzo[a]antracene
24	4-nitrosomorfolina	66	Dietilftalato	108	Crisene
25	<i>o</i> -toluidina	67	Tionazin	109	Bis(2-etilesil)ftalato
26	Esacloretano	68	Fluorene	110	Di- <i>n</i> -ottilftalato
27	Nitrobenzene-d ₅ (surrogato)	69	4-clorofenil-fenil etere	111	7,12-dimetilbenzo[a]antracene
28	Nitrobenzene	70	5-nitro- <i>o</i> -toluidina	112	Benzo[b]fluorantene
29	N-nitrosopiperidina	71	4-nitroanilina	113	Benzo[k]fluorantene
30	Isoforone	72	2-metil-4,6-dinitrofenolo	114	Benzo[a]pirene
31	2-nitrofenolo	73	Difenilammina	115	3-metilcolantrene
32	2,4-dimetilfenolo	74	Azobenzene	116	Dibenzo[a,j]acridina
33	Acido benzoico	75	2,4,6-tribromofenolo	117	Indeno(1,2,3-cd)pirene
34	Bis(2-cloroetossi)metano	76	Sulfotep	118	Dibenzo[a,h]antracene
35	2,4-diclorofenolo	77	Diallato I	119	Benzo[ghi]perilene
36	1,2,4-triclorobenzene	78	Diallato II	120	1,4-Diclorobenzene-d ₄ (standard interno)
37	Naftalene	79	Phorate	121	Naftalene-d ₈ (standard interno)
38	<i>a,a</i> -dimetilfenetilammina	80	Fenacetina	122	Acenaftalene-d ₁₀ (standard interno)
39	<i>p</i> -cloroanilina	81	4-bromofenil fenil etere	123	Fenantrene-d ₁₀ (standard interno)
40	2,6-diclorofenolo	82	Esaclobenzene	124	Crisene-d ₁₂ (standard interno)
41	Esaclobutadiene	83	Dimetoato	125	Perilene-d ₁₂ (standard interno)
42	N-nitrosodibutilammina	84	4-amminodifenile		

Metodi strumentali

Il sistema GC Agilent 8890 è stato configurato con una colonna Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert (codice 121-5523UI) interfacciata con un sistema MS Agilent 5977B Inert Plus con sorgente Agilent HydroInert. La Tabella 2 riassume la strumentazione e i prodotti di consumo per GC/MS utilizzati in questo studio. I parametri dei metodi GC ed MSD (Tabella 3) sono stati ottimizzati per ottenere un metodo di 12 minuti, preservando la risoluzione richiesta per le coppie di isomeri e seguendo le linee guida del metodo EPA 8270 per i parametri del metodo, come l'intervallo e la velocità di scansione.

Strumentazione

Tabella 2. Strumentazione GC e MSD e prodotti di consumo.

Parametro	Valore
GC	Sistema GC Agilent 8890
MS	Sistema GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus
Sorgente	Sorgente Agilent HydroInert con lente di estrazione HydroInert da 9 mm
Siringa	Siringa per autocampionatore Agilent Blue Line, 10 µL, pistone con punta in PTFE (codice G4513-80203)
Colonna	Agilent DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,36 µm (codice 121-5523UI)
Liner per iniettore	Liner per iniettore Agilent Ultra Inert, split, a bassa caduta di pressione, lana di vetro (codice 5190-2295)

Condizioni strumentali

Tabella 3. Condizioni strumentali di GC e MSD.

Parametro	Valore
Volume di iniezione	1 µL
Iniettore	230 °C Split 10:1
Programma di temperatura della colonna	40 °C (mantenimento 0 min) 30 °C/min fino a 320 °C (mantenimento 2 min)
Gas di trasporto e flusso	H ₂ , flusso costante 1,2 mL/min
Temperatura transfer line	320 °C
Temperatura della sorgente ionica	300 °C
Temperatura del quadrupolo	150 °C
Scansione	Da 35 a 500 m/z
Tune	etune.u
Fattore di guadagno	0,5
Soglia	0
Campioni A/D	4

Sviluppo di metodi

La transizione dall'He all'H₂ come gas di trasporto ha presentato una serie di difficoltà per le analisi con il metodo EPA 8270 e uno strumento GC/MS a singolo quadrupolo. Per ottenere l'intervallo di calibrazione tra 0,1 e 100 µg/mL, richiesto per la maggior parte dei composti, è necessario gestire l'equilibrio tra variazioni di sensibilità, pressione in ingresso e flusso oltre che tra dimensioni e capacità della colonna. Per esempio, se l'analisi tipica con il metodo EPA 8270 ed He come gas di trasporto utilizzasse una colonna DB-5ms Ultra Inert da 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm e si passasse a una colonna DB-5ms Ultra Inert da 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm per H₂ come gas di trasporto, la colonna da 20 m avrebbe il 33% circa della capacità della colonna da 30 m, cosicché sarebbe necessario modificare i parametri di iniezione per evitare il sovraccarico della colonna. Tuttavia, in seguito all'uso di un'iniezione split 20:1 sono stati osservati limiti di sensibilità e problemi a raggiungere una concentrazione iniettata inferiore a 0,5 µg/mL (25 ng/mL in colonna); l'utilizzo di etune.u non ha risolto il problema. Un altro metodo preso in esame ha utilizzato la colonna DB-5ms Ultra Inert da 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm con iniezione splitless pulsato e flusso di 1,5 mL/min. Questo metodo consentiva di raggiungere l'estremo inferiore della concentrazione pari a 0,1 µg/mL per la maggior parte dei composti, ma presentava seri problemi di fronting dei picchi a concentrazioni superiori a ~75 µg/mL, a indicare sovraccarico, cosa che determinava anche un maggior numero di interpolazioni lineari. È stata testata un'iniezione split pulsato con rapporto di split 10:1 per il metodo con colonna da 30 m e algoritmo di tune atune.u, ma la maggior parte dei composti non veniva rilevata a 0,1 µg/mL. Per la colonna cui si fa riferimento in questo lavoro (DB-5ms Ultra Inert da 20 m × 0,18 mm, 0,36 µm) sono stati testati vari parametri di iniezione ed entrambi gli algoritmi atune ed etune. I parametri finali del metodo elencati in Tabella 3 hanno permesso di raggiungere il miglior equilibrio tra capacità della colonna, sensibilità e capacità di ottenere risultati di calibrazione nell'intervallo 0,1-100 µg/mL. Sebbene atune sarebbe da preferirsi, per la maggior parte dei composti non era possibile scendere a concentrazioni inferiori a 0,2 µg/mL.

Risultati e discussione

Fedeltà spettrale

Uno dei principali motivi di preoccupazione relativi all'uso di H_2 come gas di trasporto è rappresentato dalle variazioni negli spettri di massa di nitrocomposti e composti altamente alogenati. In presenza di H_2 , alta temperatura e superfici metalliche, fattori presenti nello spettrometro di massa, i gruppi funzionali nitro subiscono idrogenazione ad ammine, mentre i composti altamente clorurati possono andare incontro a dechlorazione. Di seguito è illustrato un esempio dei vantaggi della sorgente HydroInert con il nitrobenzene. In un esperimento con sorgente Extractor e lente di estrazione da 3 mm è stato impiegato H_2 come gas di trasporto e il nitrobenzene era presente nella miscela di composti (codice SVM-122-1). L'idrogenazione del nitrobenzene (m/z 123) forma anilina (m/z 93). L'esame dello spettro di massa sotto il picco TIC per la sorgente Extractor con gas di trasporto H_2 ha rivelato lo spettro di massa riportato in Figura 1A. L'alta abbondanza dello ione a m/z 93 e la bassa abbondanza di quello a m/z 123 è indice della conversione del nitrobenzene in anilina nella sorgente; la conferma che tale conversione avviene nella sorgente si ha poiché lo spettro di massa del nitrobenzene è osservato al tempo di ritenzione del nitrobenzene, che è ben separato dall'anilina. A titolo di confronto, la stessa miscela contenente nitrobenzene è stata testata su una sorgente HydroInert (con lente di estrazione da 9 mm); in questo caso si osserva la distribuzione attesa degli ioni a m/z 123 e 93 nello spettro di massa (Figura 1B), a indicare che il nitrobenzene viene preservato nella sorgente anziché convertito in anilina. Il confronto può essere esaminato anche nei cromatogrammi degli ioni estratti (EIC) mostrati in Figura 2A (per la conversione nella sorgente Extractor) e 2B (per la ritenzione del nitrobenzene nella sorgente HydroInert), in cui la sorgente HydroInert migliora il rapporto 123/93, mentre la sovrapposizione EIC per la sorgente Extractor evidenzia una conversione in m/z 93 e uno scodamento significativi.

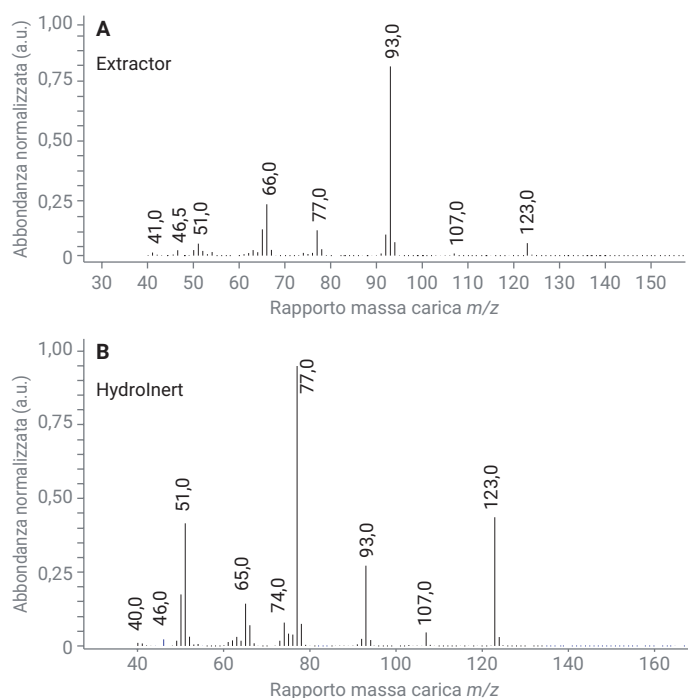


Figura 1. Spettri di massa per il picco che eluisce al tempo di ritenzione del nitrobenzene con H_2 come gas di trasporto in (A) sorgente Extractor con lente di estrazione da 3 mm, che evidenzia idrogenazione ad anilina con lo ione abbondante a m/z 93 e (B) sorgente Agilent HydroInert, che evidenzia uno spettro di massa migliorato che correla con il nitrobenzene.

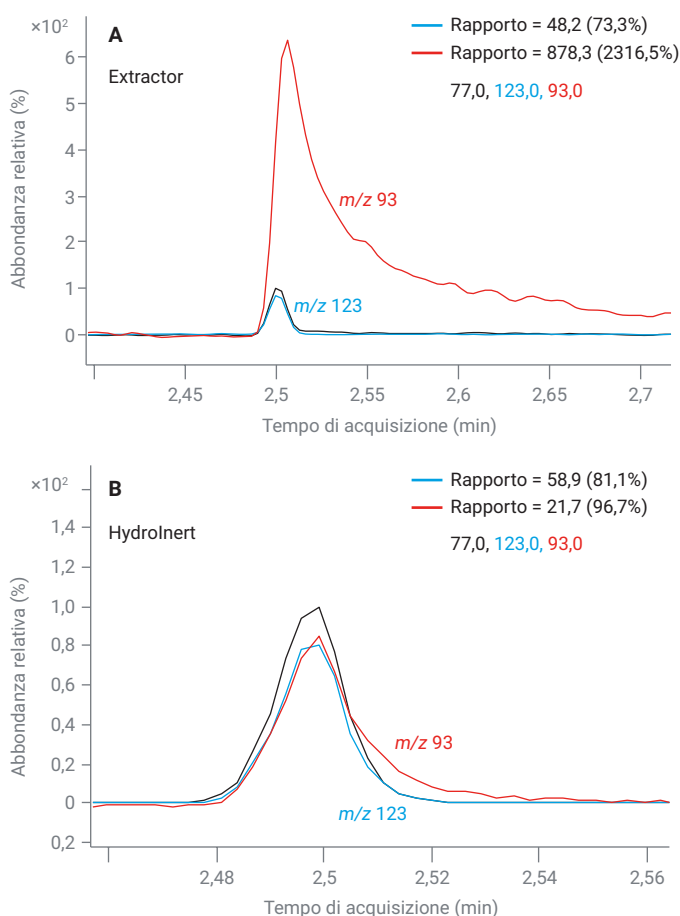


Figura 2. Cromatogrammi EIC del nitrobenzene con H₂ come gas di trasporto in (A) sorgente Extractor con lente di estrazione da 3 mm, che evidenzia idrogenazione ad anilina con lo ione abbondante a m/z 93 e (B) sorgente Agilent HydroInert, che evidenzia un miglioramento del rapporto tra m/z 123 e 93.

Miscela di tuning GC/MS

Un componente cruciale del metodo EPA 8270 è rappresentato dai criteri di tuning associati ai rapporti tra gli ioni DFTPP. Questo metodo ha utilizzato l'algoritmo etune per il fattore di incremento 10 nel segnale per equilibrare l'iniezione split. Nel caso del sistema GC/MS a singolo quadrupolo, per testare la sorgente HydroInert con H₂ come gas di trasporto sono stati utilizzati i criteri del rapporto tra gli ioni DFTPP della Tabella 3 dei metodi EPA 8270E e 8270D.^{1,2} Il metodo EPA 8270D include più criteri del rapporto tra gli ioni rispetto all'EPA 8270E, che riflette la tabella dei criteri EPA 525. La Tabella 4 riassume le abbondanze relative dei rapporti tra gli ioni DFTPP a 25 µg/mL e i criteri del metodo e indica se le abbondanze relative misurate hanno soddisfatto i criteri; tutte le abbondanze relative misurate superano i criteri del rapporto tra gli ioni sia del metodo EPA 8270E sia del metodo 8270D.

Tabella 4. Ioni DFTPP, criteri di abbondanza dai metodi EPA 8270D e 8270E^{1,2}, abbondanza relativa misurata e superamento/non superamento dell'abbondanza relativa.

Massa target (m/z)	Criteri di abbondanza degli ioni	Abbondanza relativa misurata	Superato/non superato
51	*Da 10 a 80% di m/z 198	38,5%	Superato
68	<2% di m/z 69	1,0%	Superato
69	Presente	36,5%	Superato
70	<2% di m/z 69	0,4%	Superato
127	*Da 10 a 80% di m/z 198	54,4%	Superato
197	<2% di m/z 198	0,0%	Superato
198	Picco base o presente *oppure >50% di m/z 442	51,6%	Superato
199	Da 5 a 9% di m/z 198	5,0%	Superato
275	Da 10 a 60% del picco base	30,4%	Superato
365	>1% del picco base	4,9%	Superato
441	<150% di m/z 443 presente, *ma <24% di 442	83,1%, *15,7%	Superato
442	Picco base o presente *oppure >50% di m/z 198	100% (picco base)	Superato
443	Da 15 ad 24% di m/z 442	18,9%	Superato

* Indica che il requisito del metodo 8270D differisce da quello del metodo EPA 8270E.

La pulizia di iniettore e colonna è sempre un fattore critico per il funzionamento del metodo EPA 8270, a prescindere dal gas di trasporto; DDT, pentaclorofenolo e benzidina sono impiegati per tenere traccia della degradazione nell'iniettore e delle condizioni della colonna. Un aumento della degradazione del DDT è indice della necessità di procedere alla manutenzione dell'iniettore, mentre l'incremento dei fattori di scodamento di benzidina e pentaclorofenolo segnala all'operatore che deve accorciare o sostituire la colonna. In seguito all'introduzione di H₂ come gas di trasporto, gli utilizzatori potrebbero nutrire preoccupazioni in merito all'aumento delle reazioni dei composti attivi, come il DDT, nell'iniettore; il consiglio è ridurre la temperatura dell'iniettore tra 230 e 250 °C o usare un iniettore a temperatura programmabile, per esempio l'iniettore multimode, per proteggere i composti attivi mantenendo comunque la capacità di incrementare la temperatura fino a 320 °C e far fuoriuscire gli IPA. In questo studio è stato impiegato l'iniettore più diffuso nei laboratori, ossia il modello split/splitless, alla temperatura di 230 °C.

L'esame dei risultati della miscela di tuning GC/MS relativamente alla degradazione del DDT e ai fattori di scodamento dei composti ha evidenziato una degradazione (%) del DDT pari a 0,2% e fattori di scodamento pari a 1,2 e 1,3 rispettivamente per il pentaclorofenolo e la benzidina. Tutti i valori rientrano nei criteri del metodo EPA 8270, ossia degradazione del DDT <20% e fattori di scodamento <2,0.

Criteri di calibrazione

La calibrazione iniziale prevedeva 13 livelli sull'intervallo di concentrazione 0,1-100 µg/mL per questo metodo da 12 minuti. In Figura 3 è riportato un cromatogramma ionico totale di analiti target, surrogati e standard interni.

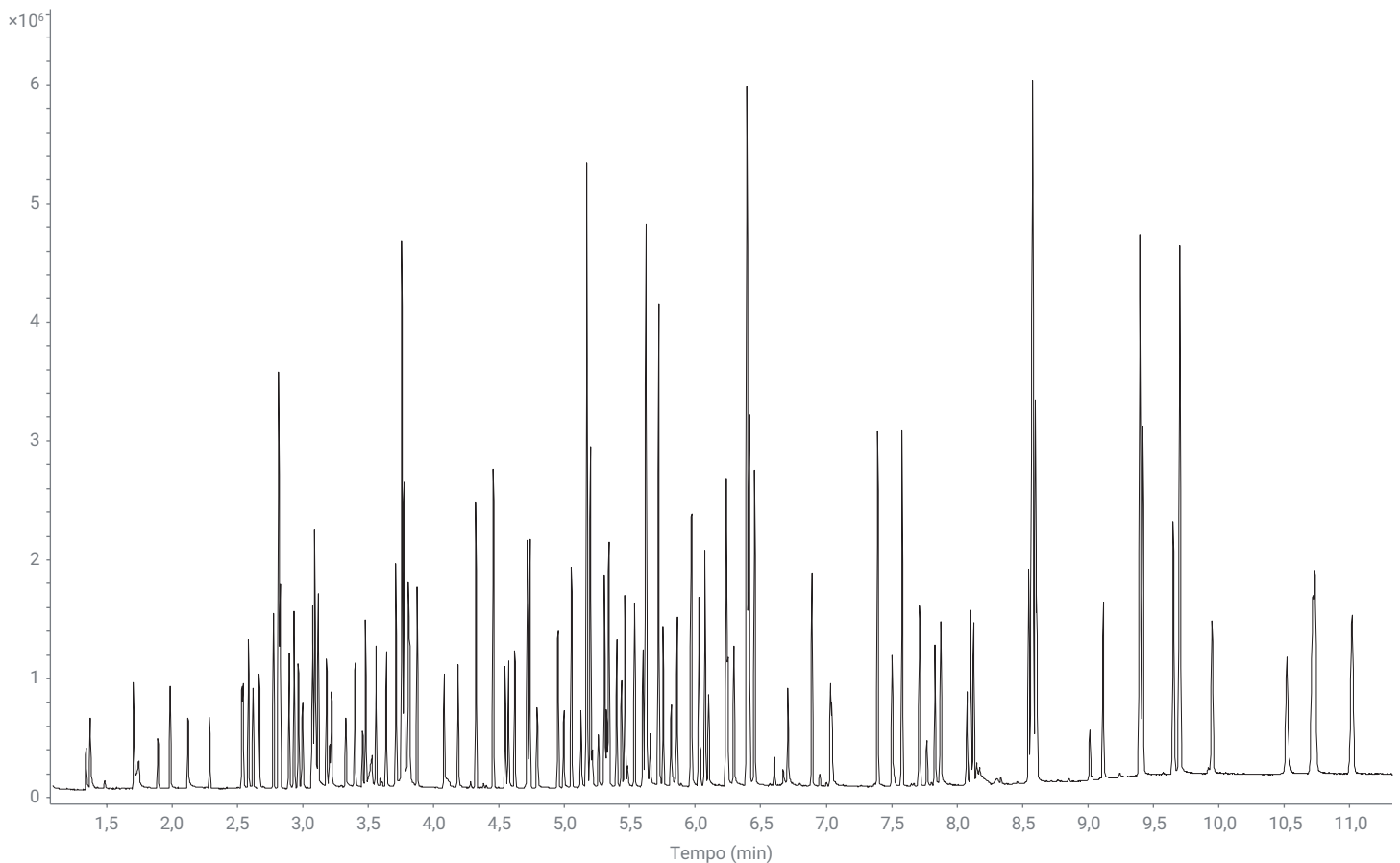


Figura 3. TIC dello standard di calibrazione da 20 µg/mL contenente 119 analiti target e surrogati e sei standard interni con H₂ come gas di trasporto e sorgente Agilent HydroInert.

Risoluzione delle coppie critiche

Con la minore durata del metodo e una colonna differente, è stata verificata una risoluzione delle coppie critiche superiore al 50% per fenantrene e antracene (EIC m/z 178), benzo[a]antracene e crisene (EIC m/z 228) e benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene (EIC m/z 252). Le tre coppie di isomeri

sono mostrate in Figura 4 alla concentrazione di livello medio pari a 5 µg/mL; fenantrene e antracene (Figura 4A) sono risolti sulla linea di base, benzo[a]antracene e crisene (Figura 4B) sono quasi risolti sulla linea di base e benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene (Figura 4C) sono risolti per oltre il 50%; pertanto i criteri del metodo EPA 8270 sono soddisfatti.

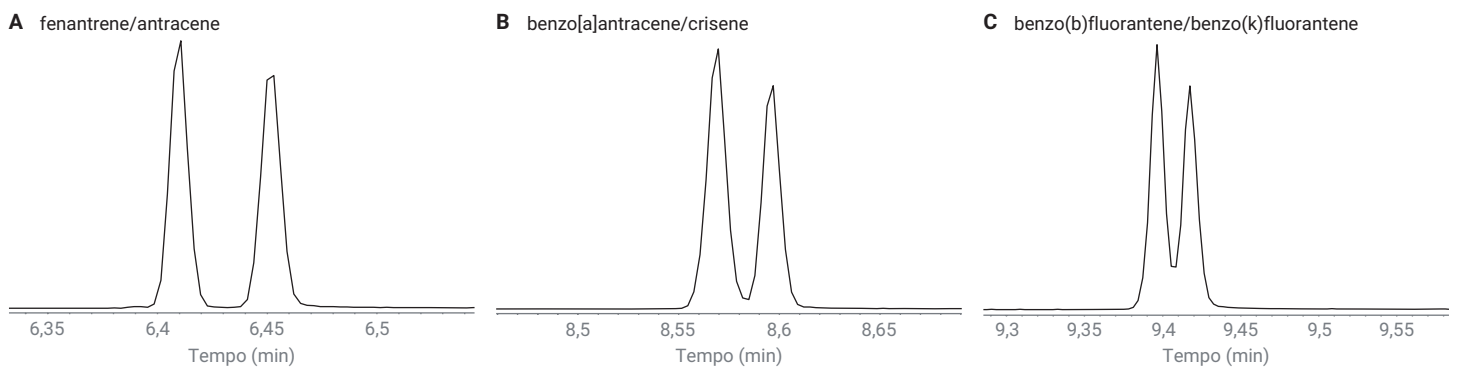


Figura 4. Cromatogrammi EIC di standard di livello medio (5 µg/mL) per coppie critiche di isomeri: (A) fenantrene e antracene (EIC m/z 178); (B) benzo[a]antracene e crisene (EIC m/z 228); (C) benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene (EIC m/z 252).

Confronto tra i fattori di risposta con i gas di trasporto elio e idrogeno

Quando si trasferisce un'analisi dall'He all'H₂ come gas di trasporto preservare i fattori di risposta (RF) e la sensibilità per i sistemi a singolo quadrupolo è sempre motivo di preoccupazione. In Tabella 5 sono elencati gli RF secondo i criteri di riferimento del metodo EPA 8270E (Tabella 4), gli RF di un'analisi GC/MS con gas di trasporto He e iniezione splitless, quindi gli RF per un'iniezione split pulsato e, infine, gli RF per l'analisi GC/MS con la sorgente HydroInert e gas di trasporto H₂. Poiché il metodo con H₂ utilizza un'iniezione split, l'iniezione split pulsato con He costituisce un termine di confronto adeguato, mentre i dati He splitless rappresentano l'analisi tradizionale. Gli RF del metodo EPA 8270E (Tabella 4) sono criteri di riferimento piuttosto che requisiti di successo del metodo ma, idealmente, gli RF dovrebbero rispecchiare tali valori di riferimento. Nel caso dell'analisi GC/MS con He (iniezione splitless), i due composti esacloroetano ed N-nitroso-di-*n*-propilammina possiedono RF inferiori ai valori dei criteri di riferimento; gli RF di questi composti sono bassi anche nel caso dei risultati ottenuti con H₂ e sorgente HydroInert. Nel caso dell'analisi GC/MS con H₂ e sorgente HydroInert, altri cinque composti possiedono RF al di sotto dei valori specificati dai criteri di riferimento, mentre altri quattro si discostano di non più di 0,1 unità. Per esempio, il valore di riferimento per l'RF del bis(2-cloroetil)etere è 0,7 e l'RF ottenuto nell'analisi GC/MS con H₂ e sorgente HydroInert è 0,6. Nel caso dei risultati GC/MS con He e split pulsato, tutti gli RF corrispondono o sono superiori al valore di riferimento EPA, ma questo set di dati non ha prodotto RF per i sette composti indicati in Tabella 5. In totale, nel caso dei risultati GC/MS con H₂ e sorgente HydroInert, solo sette composti sui 72 riportati in Tabella 5 presentavano RF inferiori ai valori di riferimento EPA; cinque di questi si discostavano di non più di 0,1 unità dal valore RF di riferimento e gli altri due di non più di 0,3 unità.

Tabella 5. RF per specifici composti del metodo EPA 8270E (Tabella 4 nel metodo EPA)², analisi GC/MS a singolo quadrupolo con gas di trasporto He³, analisi GC/MS a singolo quadrupolo con He e iniezione split pulsato⁴ e analisi GC/MS a singolo quadrupolo con sorgente Agilent HydroInert e gas di trasporto H₂.

Composto	Fattori di risposta			
	Da EPA 8270E	GC/MS con He ³	GC/MS con He, split pulsato ⁴	GC/MS con H ₂ e HydroInert
Acenaftene	0,9	1,3	1,1	1,1
Acenaftilene	0,9	1,9	2,0	1,4
Acetofenone	0,01	1,2	--	0,4
Antracene	0,7	1,1	1,1	1,0
Benzo(a)antracene	0,8	1,4	1,3	1,5
Benzo[a]pirene	0,7	1,2	1,0	0,9
Benzo[b]fluorantene	0,7	1,4	1,0	1,2
Benzo(g,h,i)perilene	0,5	1,1	1,1	1,0
Benzo[k]fluorantene	0,7	1,2	1,1	1,2
Bis(2-cloroetossi)metano	0,3	0,4	0,4	0,3
Bis(2-cloroetil)etere	0,7	0,8	1,1	0,6
Bis-(2-etilesil)ftalato	0,01	0,8	0,5	0,5
4-bromofenil-fenil etere	0,1	0,3	0,2	0,2
Butil benzil ftalato	0,01	0,6	0,5	0,3
4-cloroanilina	0,01	0,4	0,4	0,4
4-cloro-3-metilfenolo	0,2	0,3	0,2	0,2
2-cloronaftalene	0,8	2,4	1,2	1,0
2-clorofenolo	0,8	0,8	1,2	0,7
4-clorofenil-fenil etere	0,4	0,7	0,6	0,5
Crisene	0,7	1,2	1,2	1,1
Dibenzo[a,h]antracene	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'-diclorobenzidina	0,01	0,5	--	0,4
2,4-diclorofenolo	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-dimetilfenolo	0,2	0,3	0,3	0,3
4,6-dinitro-2-metilfenolo	0,01	0,2	--	0,1
2,4-dinitrofenolo	0,01	0,2	--	0,1
2,4-dinitrotoluene	0,2	0,4	0,3	0,2
2,6-dinitrotoluene	0,2	0,3	0,3	0,2
Di- <i>n</i> -ottilftalato	0,01	1,3	1,4	0,8
Fluorantene	0,6	1,2	1,2	1,2
Fluorene	0,9	1,3	1,3	1,2
Esaclorobenzene	0,1	0,3	0,3	0,3
Esaclorobutadiene	0,01	0,2	0,2	0,2
Esaclorociclopentadiene	0,05	0,3	0,4	0,1
Esacloroetano	0,3	0,2	0,5	0,1
Indeno(1,2,3-cd)pirene	0,5	1,2	1,0	1,2
Isoforone	0,4	0,6	0,5	0,4

Composto	Fattori di risposta			
	Da EPA 8270E	GC/MS con He ³	GC/MS con He, split pulsato ⁴	GC/MS con H ₂ e Hydrolnert
2-metilnaftalene	0,4	0,7	0,7	0,7
2-metilfenolo	0,7	0,7	1,0	0,6
4-metilfenolo	0,6	1,0	1,1	0,3
Naftalene	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
Nitrobenzene	0,2	0,3	0,3	0,2
2-nitrofenolo	0,1	0,2	0,2	0,1
4-nitrofenolo	0,01	0,2	--	0,1
N-nitroso-di- <i>n</i> -propilammina	0,5	0,4	0,7	0,4
N-nitrosodifenilammina	0,01	2,1	0,6	0,9
2,2'-ossibis-(1-cloropropano)	0,01	0,5	1,1	0,5
Pentaclorofenolo	0,05	0,2	--	0,1
Fenantrene	0,7	1,2	1,1	1,1
Fenolo	0,8	0,9	1,4	0,7
Pirene	0,6	1,3	1,3	1,2
1,2,4,5-tetraclorobenzene	0,01	0,4	--	0,3
2,3,4,6-tetraclorofenolo	0,01	0,4	0,3	0,2
2,4,5-triclorofenolo	0,2	0,3	0,4	0,3
2,4,6-triclorofenolo	0,2	0,3	0,4	0,2

Risultati della calibrazione

È stata eseguita una calibrazione multi-punto con il massimo dei 13 livelli di concentrazione ed è stato determinato il fattore di risposta (RF) relativa per ciascun composto e livello di calibrazione. È stato calcolato l'RF medio per creare la curva di calibrazione di ciascun composto unitamente alla deviazione standard relativa (RSD). Il valore RSD% dell'RF medio deve essere <20% secondo il criterio di superamento preferito; qualora non sia raggiungibile con almeno sei livelli di calibrazione, è necessario un valore R² >0,990 per un'interpolazione lineare della curva oppure può essere utilizzata un'interpolazione quadratica. L'accuratezza del punto di dati più basso deve rientrare nel 30% della concentrazione stimata con un minimo di sei punti per l'interpolazione della curva. I risultati della calibrazione iniziale utilizzando H₂ come gas di trasporto e la sorgente Hydrolnert sono riportati in Tabella 6.

Dei 119 composti, 14 hanno richiesto interpolazioni lineari e uno un'interpolazione quadratica. In Tabella 6 sono riassunti i risultati della calibrazione dei 119 composti target e surrogati con i valori RSD% degli RF medi e i livelli di concentrazione più basso e più alto qualora tali valori differiscano dall'intervallo di calibrazione completo (0,1-100 µg/mL). Oltre l'87% dei composti supera i criteri di calibrazione con un valore RSD% dell'RF medio inferiore a 20%. L'aumento del numero di composti che richiedono un'interpolazione lineare è atteso in quanto l'H₂ è più reattivo dell'He e l'iniettore è impostato a una temperatura più bassa per evitare la formazione di acido cloridrico in presenza di temperature più elevate e acqua nell'iniettore. L'uso di un iniettore multimode potrebbe migliorare i risultati ottenuti per IPA e ftalati pesanti.

La perdita di sensibilità con H₂ come gas di trasporto e gli spettrometri di massa esistenti è ben documentata. In considerazione di questo aspetto, è stata dedicata particolare attenzione all'intervallo di calibrazione e a verificare che la maggior parte dei composti potesse raggiungere lo stesso intervallo di calibrazione delle precedenti analisi con He. Per quanto riguarda la sensibilità, 96 composti erano stati analizzati in una precedente applicazione per il metodo EPA 8270 con gas di trasporto He su un sistema GC/MS.³ Confrontando questi composti con lo stesso insieme utilizzando la sorgente Hydrolnert e gas di trasporto H₂ (ancora GC/MS) si rileva che per 15 composti l'intervallo di calibrazione è più stretto, mentre per sei composti l'intervallo è più stretto di un solo livello di concentrazione, ossia inizia a 200 ng/mL anziché 100 ng/mL, mentre per quattro composti inizia a 500 ng/mL. Nel caso dell'acido benzoico, la sorgente Hydrolnert con H₂ come gas di trasporto possiede lo stesso intervallo di calibrazione compreso tra 0,8 e 100 µg/mL, così come osservato con gas di trasporto He su un sistema GC/MS; il 2,4-dinitrofenolo ha superato i criteri di calibrazione con l'RF medio nell'intervallo 0,5-100 µg/mL con H₂ e sorgente Hydrolnert, mentre per i dati raccolti con l'elio è stata necessaria un'interpolazione lineare nello stesso intervallo di calibrazione. Anche per il pentaclorofenolo gli intervalli di calibrazione corrispondono tra i risultati dell'He e dell'H₂ tra 0,5 e 100 µg/mL, ma per i dati H₂ è stata necessaria un'interpolazione lineare. L'aspetto positivo è che con l'H₂ e la sorgente Hydrolnert gli intervalli di calibrazione sono più ampi per alcuni composti, per esempio per il 4-nitrofenolo e il 2-metil-4,6-dinitrofenolo, ciascuno dei quali ha incluso un livello di calibrazione in più rispettivamente pari a 100 e 200 ng/mL. Questi due composti, inoltre, non hanno richiesto interpolazioni lineari della curva ma hanno superato i criteri di calibrazione con valori RSD% dell'RF medio pari a 18,7% per il 4-nitrofenolo e a 19,7% per il 2-metil-4,6-dinitrofenolo. In totale, 24 composti su 119 possedevano intervalli di calibrazione più stretti rispetto a quello predefinito compreso tra 0,1 e 100 µg/mL. L'uso di H₂ come gas di trasporto con la sorgente Hydrolnert preserva l'intervallo di sensibilità per oltre l'84% dei 96 SVOC testati in precedenza.

Tabella 6. Risultati della calibrazione iniziale per i 119 composti target e surrogati con gas di trasporto H₂ e sorgente Agilent HydroInert per il metodo EPA 8270.

Nome	Tempo di ritenzione (min)	RF medio	RSD% RF medio	R ² dell'interpolazione della curva	Interpolazione della curva	Standard basso (µg/mL)	Standard alto (µg/mL)
						L'intervallo predefinito è 0,1-100 µg/mL	
N-nitrosodimetilammina	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-metiletilammina	1,741	0,232	7,23				
Metil-metansolfonato	1,890	0,256	15,04				
2-fluorofenolo	1,983	0,568	5,20				
N-nitroso-N-dietilammina	2,120	0,258	7,13				
Etil-metansolfonato	2,286	0,374	13,02				
Fenolo-d ₆	2,532	0,667	4,93				
Fenolo	2,541	0,664	6,32				
Anilina	2,583	0,968	7,50				
Bis(2-cloroetil)etere	2,617	0,616	10,72				
2-clorofenolo	2,665	0,661	8,50				
1,3-diclorobenzene	2,774	0,773	6,96				
1,4-diclorobenzene	2,825	0,804	7,53				
Alcool benzilico	2,892	0,442	12,90				
1,2-diclorobenzene	2,931	0,756	7,53				
2-metilfenolo (o-cresolo)	2,965	0,559	9,73				
Bis(2-cloro-1-metiletile)etere	2,998	0,545	11,21				
1-nitrosopirrolidina	3,068	0,260	6,02				
p-cresolo	3,074	0,333	7,00				
N-nitroso-di-n-propilammina	3,089	0,370	12,94				
Acetofenone	3,092	0,445	6,48				
4-nitrosomorfolina	3,095	0,107	8,43				
o-toluidina	3,116	0,487	8,39				
Esacloretano	3,180	0,112	8,62				
Nitrobenzene-d ₅	3,201	0,097	10,05				
Nitrobenzene	3,216	0,197	6,59				
Nitrosopiperidina	3,325	0,132	8,87				
Isoforone	3,395	0,433	7,86				
2-nitrofenolo	3,455	0,112	11,43				
2,4-dimetilfenolo	3,480	0,295	6,34				
Acido benzoico	3,519	0,117		0,9946	Lineare	0,8	
Bis(2-cloroetossi)metano	3,558	0,345	8,69				
2,4-diclorofenolo	3,637	0,243	13,22				
1,2,4-triclorobenzene	3,710	0,356	10,34				
Naftalene	3,773	0,978	8,27				
a,a-dimetilfenetilammina	3,782	0,360		0,9976	Lineare	0,2	
4-cloroanilina	3,807	0,401	8,01				
2,6-diclorofenolo	3,816	0,232	16,62				
Esaclobutadiene	3,873	0,177	19,36				

Nome	Tempo di ritenzione (min)	RF medio	RSD% RF medio	R ² dell'interpolazione della curva	Interpolazione della curva	Standard basso (µg/mL)	Standard alto (µg/mL)
						L'intervallo predefinito è 0,1-100 µg/mL	
N-nitroso butilammina	4,079	0,172	9,34			0,2	
4-cloro-3-metilfenolo	4,185	0,204	10,56				
2-metilnaftalene	4,321	0,656	6,20				
Esaclorociclopentadiene	4,455	0,136		0,9928	Lineare		
1,2,4,5-tetraclorobenzene	4,458	0,308	19,22				
2,4,6-triclorofenolo	4,545	0,241	13,05				
2,4,5-triclorofenolo	4,570	0,288	13,13				
2-fluorobifenile	4,618	0,613	9,30				
1-cloronaftalene	4,715	1,018	9,32				
2-cloronaftalene	4,733	1,003	9,15				
2-nitroanilina	4,791	0,226	14,72				
Dimetilftalato	4,948	1,005	10,34				
2,6-dinitrotoluene	4,994	0,153	17,84			0,2	
Acenaftilene	5,051	1,362	9,04				
m-nitroanilina	5,124	0,178	10,30				
Acenaftene	5,196	1,083	9,75				
2,4-dinitrofenolo	5,212	0,074	15,34		Lineare	0,5	
4-nitrofenolo	5,260	0,143	18,74				
Pentaclorobenzene	5,305	0,428	14,62				
2,4-dinitrotoluene	5,321	0,200	16,37				75
Dibenzofurano	5,339	1,486	9,57				
1-naftilammina	5,396	0,655	19,57				
2,3,4,6-tetraclorofenolo	5,436	0,177		0,9912	Lineare	0,5	
2-naftilammina	5,463	0,908	8,77				
Dietilftalato	5,536	0,978	12,37			0,2	
Tionazin	5,599	0,142	16,65				
Fluorene	5,620	1,242	9,88				
5-nitro-o-toluidina	5,623	0,209	19,75				
4-clorofenil-fenil etere	5,623	0,530	15,50				
4-nitroanilina	5,626	0,206		0,9943	Lineare	0,2	
2-metil-4,6-dinitrofenolo	5,654	0,098	19,68			0,2	
Difenilammina	5,717	0,943	9,95				
Azobenzene	5,754	0,397	5,84				
2,4,6-tribromofenolo	5,814	0,083	19,91				
Sulfotep	5,863	0,082		0,9976	Quadratica	0,2	
Diallato I	5,963	0,144	7,38				
Phorate	5,969	0,210	11,43				
Fenacetina	5,972	0,224	12,11				
4-bromofenil fenil etere	6,026	0,197	8,23				
Diallato II	6,038	0,050	10,31				
Esaclorobenzene	6,072	0,245	16,95				
Dimetoato	6,099	0,141	16,58				
4-amminodifenile	6,235	0,611	10,94				

Nome	Tempo di ritenzione (min)	RF medio	RSD% RF medio	R ² dell'interpolazione della curva	Interpolazione della curva	Standard basso (µg/mL)	Standard alto (µg/mL)
						L'intervallo predefinito è 0,1-100 µg/mL	
Pentaclorofenolo	6,235	0,101		0,9911	Lineare	0,5	
Pentacloronitrobenzene	6,247	0,054	19,27			0,5	
Propizamide	6,293	0,204	14,45				
Dinoseb	6,390	0,089	19,44				
Disulfoton	6,402	0,317		0,9966	Lineare	0,5	
Fenantrene	6,411	1,091	14,31				
Antracene	6,453	1,009	11,90				
Paration metile	6,708	0,124	10,22				
Dibutilftalato	6,889	0,840	16,44				
Parathion	7,032	0,089	12,62				
4-nitrochinolina-1-ossido	7,044	0,064	19,82				
Fluorantene	7,395	1,188	8,54				
Benzidina	7,504	0,544	9,47				
Pirene	7,580	1,207	8,59				
Aramite	7,710	0,044	18,03			0,2	
p-terfenile-d ₁₄	7,716	0,422	14,16				
Aramite II	7,770	0,044	12,41			0,2	
p-(dimetilammino)azobenzene	7,834	0,195		0,9919	Lineare	0,5	
Clorobenzilato	7,876	0,294	10,53				
3,3'-dimetilbenzidina	8,107	0,466	17,39				
Benzil butil ftalato	8,128	0,343		0,9926	Lineare	0,5	
3,3'-diclorobenzidina	8,549	0,364		0,9939	Lineare	0,5	
Benzo[a]antracene	8,570	1,443		0,9985	Lineare	0,2	
Crisene	8,600	1,047	11,58				
Bis(2-etilesil)ftalato	8,612	0,502	17,43				
Di-n-ottilftalato	9,118	0,832	16,61				
7,12-dimetilbenzo[a]antracene	9,397	0,376		0,9947	Lineare	0,8	
Benzo[b]fluorantene	9,400	1,198	17,62				
Benzo[k]fluorantene	9,421	1,170	16,60				
Benzo[a]pirene	9,657	0,874	17,50				
3-metilcolantrene	9,954	0,328		0,9905	Lineare	0,8	
Dibenzo[a,j]acridina	10,523	0,594		0,9908	Lineare	0,8	
Indeno(1,2,3-cd)pirene	10,720	1,210	19,76				
Dibenzo[a,h]antracene	10,738	1,016	19,11				
Benzo[ghi]perilene	11,020	1,024	17,29				

Un esempio del mantenimento dell'intervallo di calibrazione completo è riportato in Figura 5, che confronta l'intervallo lineare per il nitrobenzene in gas di trasporto He (Figura 5A) e in gas di trasporto H₂ con la sorgente Hydrolnert (Figura 5B). I valori RSD% dell'RF medio sono estremamente simili tra i risultati con gas di trasporto He e gas di trasporto H₂ con sorgente Hydrolnert e pari rispettivamente a 6,33% e 6,59%. È possibile esaminare i qualificatori e lo spettro grezzo del nitrobenzene in questo set di dati per confermare la coerenza degli spettri di massa e dei rapporti degli ioni frammento per la sorgente Hydrolnert con H₂ come gas di trasporto. In Figura 6 sono mostrati (A) l'EIC del picco base del nitrobenzene, (B) una sovrapposizione degli EIC del picco base e dei qualificatori e (C) lo spettro di massa grezza al

livello di calibrazione 8 (10 µg/mL). In Figura 6B, gli EIC dei qualificatori sono riportati in scala per far corrispondere l'altezza, ma i rapporti tra lo ione qualificatore e il picco base sono indicati in alto a destra nella figura così come l'accuratezza del rapporto rispetto ai rapporti di riferimento del metodo quantitativo. Il rapporto di riferimento tra *m/z* 93 e 77 per questo metodo quantitativo è 31; in Figura 6B il rapporto 93/77 è 35,1, ossia entro il 20% del rapporto atteso; non è stata inoltre osservata una conversione significativa di nitrobenzene in anilina. La ritenzione del nitrobenzene e la prevenzione dell'idrogenazione sono visibili anche nello spettro grezzo di Figura 6C, in cui il picco a *m/z* 93 non è più alto dei picchi a *m/z* 123 o 77.

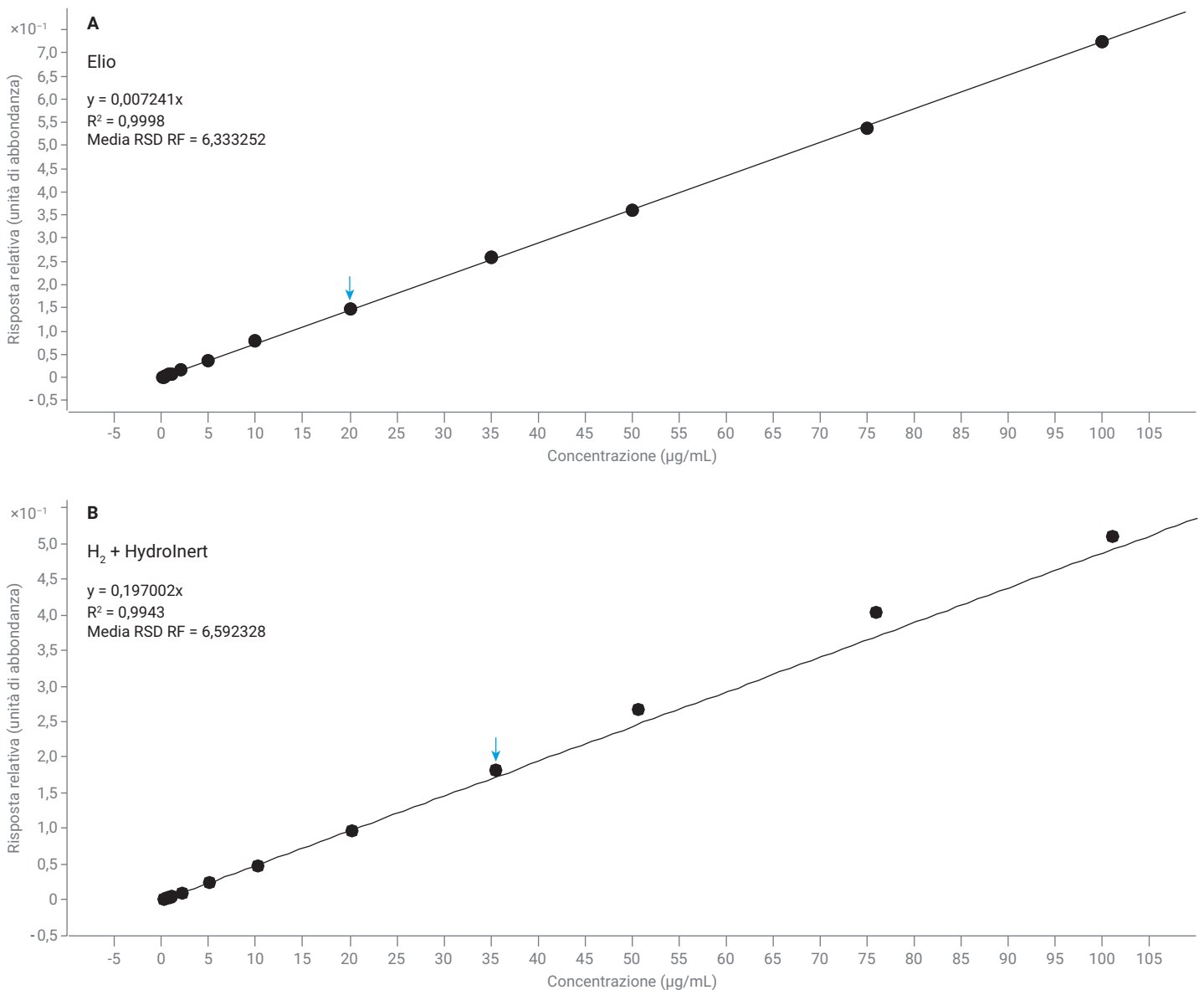


Figura 5. Intervallo lineare del nitrobenzene (0,1-100 µg/mL) acquisito su un sistema GC/MS in (A) He e in (B) H₂ come gas di trasporto con la sorgente Agilent Hydrolnert.

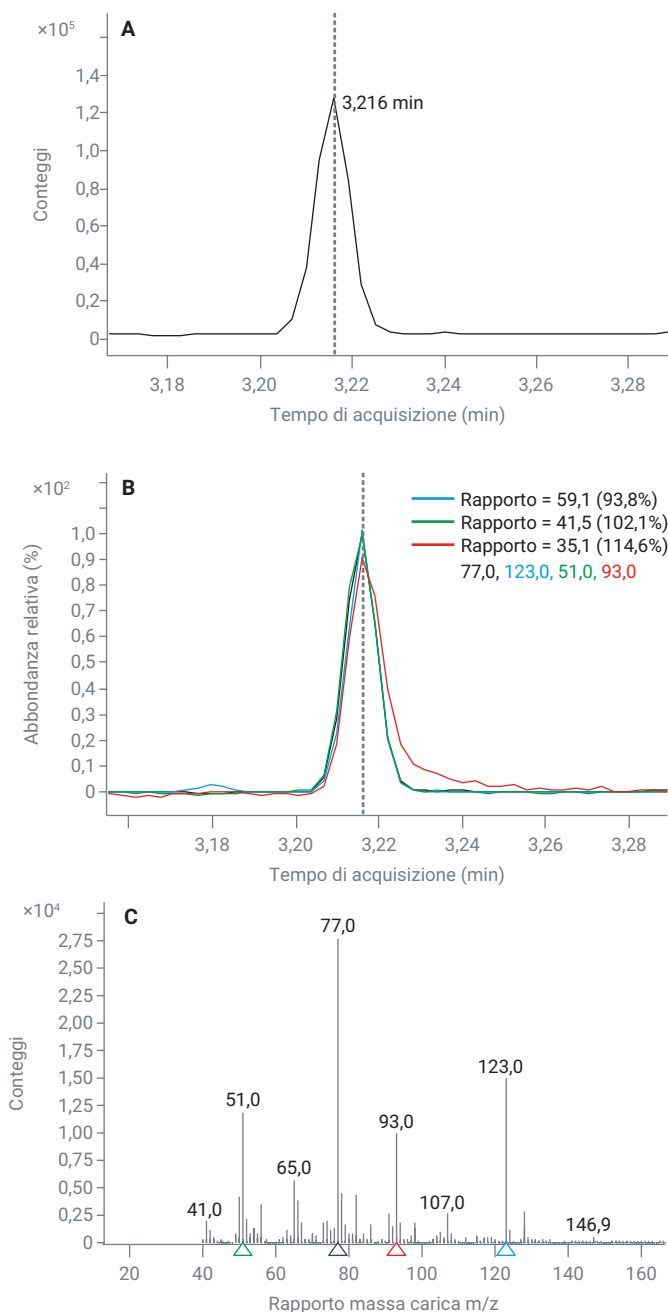


Figura 6. Informazioni sul composto nitrobenzene per lo standard da 10 $\mu\text{g/mL}$; (A) cromatogramma ionico estratto (EIC m/z 77) del picco base; (B) sovrapposizione degli EIC del picco base (m/z 77) e dei tre principali qualificatori (m/z 123, 51, 93); (C) spettro di massa grezza per il picco del nitrobenzene a 3,216 minuti.

Ripetibilità in matrice di terreno

L'ampia miscela di composti del metodo EPA 8270 è stata diluita anche a una concentrazione di 15 $\mu\text{g/mL}$ per fungere da standard di verifica della calibrazione in quanto 15 $\mu\text{g/mL}$ non era un punto di calibrazione. Per testare la ripetibilità della sorgente HydroInert nell'analisi GC/MS con H_2 come gas di trasporto, è stata eseguita un'iniezione "a sandwich" dello standard con 1 μL di una matrice composta di terreno per simulare un campione di matrice arricchito. L'iniezione è stata ripetuta nove volte. In Tabella 7 sono riportati i seguenti dati per ciascun composto: concentrazione calcolata media dei nove replicati di verifica di calibrazione a 15 $\mu\text{g/mL}$ in matrice di terreno e valore RSD% delle nove iniezioni replicate in matrice di terreno. Se si osserva la concentrazione calcolata media del campione a 15 $\mu\text{g/mL}$ in matrice, solo per due composti l'identificazione non rientra nell'intervallo $\pm 20\%$ necessario per una verifica della calibrazione. Entrambi sono riportati a concentrazioni più basse; si tratta dei due seguenti composti: 5-nitro-*o*-toluidina e dibutilftalato. I valori riportati per questi due composti cadono entro il 25% del valore di arricchimento di 15 $\mu\text{g/mL}$ e la lieve soppressione del segnale potrebbe essere dovuta alla matrice. Tutti i valori RSD% per le iniezioni replicate in matrice di terreno sono inferiori a 7%, a indicare che il metodo è affidabile e coerente.

Tabella 7. Concentrazione media (nove iniezioni replicate) dello standard di verifica della calibrazione a 15 $\mu\text{g/mL}$ in matrice di terreno ed RSD% delle nove iniezioni replicate.

Nome	Concentrazione calcolata media in matrice dell'aggiunta a 15 $\mu\text{g/mL}$	RSD% di nove replicati
N-nitrosodimetilammina	15,6	2,21%
Piridina	17,6	3,16%
2-picolina	14,9	1,35%
N-nitroso-N-metiletilammina	15,8	1,26%
Metil-metansolfonato	15,0	2,05%
2-fluorofenolo	15,9	1,82%
N-nitroso-N-dietilammina	15,6	2,53%
Etil-metansolfonato	15,0	2,14%
Fenolo- d_6	15,6	1,91%
Fenolo	15,1	1,00%
Anilina	15,7	1,62%
Bis(2-cloroetil)etere	15,0	1,49%
2-clorofenolo	15,1	1,54%
1,3-diclorobenzene	15,0	1,11%
1,4-diclorobenzene	14,4	1,31%
Alcool benzilico	15,2	2,39%
1,2-diclorobenzene	15,3	1,86%
2-metilfenolo (<i>o</i> -cresolo)	15,6	1,43%
Bis(2-cloro-1-metiletil)etere	14,4	1,91%
1-nitrosopirrolidina	14,9	2,73%
<i>p</i> -cresolo	14,2	1,08%
N-nitroso-di- <i>n</i> -propilammina	14,6	2,71%
Acetofenone	14,7	2,35%

Nome	Concentrazione calcolata media in matrice dell'aggiunta a 15 µg/mL	RSD% di nove replicati
4-nitrosomorfolina	14,4	2,40%
o-toluidina	14,4	1,26%
Esacloroetano	15,0	4,80%
Nitrobenzene-d ₅	15,0	1,53%
Nitrobenzene	14,8	1,87%
Nitrosopiperidina	14,5	2,32%
Isoforone	14,7	2,52%
2-nitrofenolo	15,4	3,43%
2,4-dimetilfenolo	14,3	1,79%
Acido benzoico	14,3	6,81%
Bis(2-cloroetossi)metano	14,8	1,73%
2,4-diclorofenolo	14,9	1,64%
1,2,4-triclorobenzene	15,0	1,31%
Naftalene	14,4	1,50%
a,a-dimetilfenetilammina	14,0	2,25%
4-cloroanilina	15,5	1,80%
2,6-diclorofenolo	17,9	1,34%
Esaclorobutadiene	13,5	3,66%
N-nitroso butilammina	14,2	2,45%
4-cloro-3-metilfenolo	15,1	2,29%
2-metilnaftalene	14,7	1,59%
Esaclorociclopentadiene	12,6	3,44%
1,2,4,5-tetraclorobenzene	14,9	2,77%
2,4,6-triclorofenolo	15,3	1,92%
2,4,5-triclorofenolo	15,3	1,91%
2-fluorobifenile	15,5	1,47%
1-cloronaftalene	14,9	1,65%
2-cloronaftalene	15,3	1,64%
2-nitroanilina	15,4	1,75%
Dimetilftalato	15,8	1,42%
2,6-dinitrotoluene	13,1	3,81%
Acenaftilene	15,0	1,03%
m-nitroanilina	12,4	2,93%
Acenaftene	14,5	1,52%
2,4-dinitrofenolo	12,3	5,97%
4-nitrofenolo	12,8	2,57%
Pentaclorobenzene	16,2	1,84%
2,4-dinitrotoluene	15,6	2,45%
Dibenzofurano	14,9	1,23%
1-naftilammina	14,1	1,28%
2,3,4,6-tetraclorofenolo	12,7	3,86%
2-naftilammina	14,7	1,26%
Dietilftalato	14,4	2,21%
Tionazin	14,0	2,99%
Fluorene	14,2	1,72%
4-clorofenil-fenil etere	14,4	2,41%
5-nitro-o-toluidina	11,4	4,16%
4-nitroanilina	14,9	3,37%

Nome	Concentrazione calcolata media in matrice dell'aggiunta a 15 µg/mL	RSD% di nove replicati
2-metil-4,6-dinitrofenolo	13,6	2,93%
Difenilammina	15,2	0,66%
Azobenzene	14,8	2,76%
2,4,6-tribromofenolo	15,5	3,74%
Sulfotep	13,1	4,28%
Diallato I	15,6	3,38%
Phorate	14,9	2,14%
Fenacetina	16,1	2,66%
4-bromofenil fenil etere	14,8	2,08%
Diallato II	14,9	3,70%
Esaclorobenzene	16,9	2,73%
Dimetoato	12,7	2,42%
Pentaclorofenolo	13,4	4,84%
4-amminodifenile	16,0	2,40%
Pentacloronitrobenzene	16,7	6,40%
Propizamide	15,2	2,86%
Dinoseb	13,0	3,24%
Disulfoton	14,2	4,39%
Fenantrene	14,5	0,88%
Antracene	15,0	2,01%
Paration-metile	15,5	3,70%
Dibutilftalato	11,5	3,70%
Parathion	15,7	2,21%
4-nitrochinolina-1-ossido	16,9	2,04%
Fluorantene	15,0	0,95%
Benzidina	14,0	2,76%
Aramite	13,9	3,71%
Aramite II	13,3	3,59%
Pirene	14,8	1,62%
p-terfenile-d ₁₄	15,3	1,98%
p-(dimetilammino)azobenzene	14,0	2,05%
Clorobenzilato	14,9	1,92%
3,3'-dimetilbenzidina	14,6	2,11%
Benzil butil ftalato	13,8	2,51%
3,3'-diclorobenzidina	15,8	1,90%
Benzo[a]antracene	13,7	0,98%
Crisene	14,5	1,31%
Bis(2-etilesil)ftalato	15,2	1,89%
Di-n-ottilftalato	14,3	1,30%
7,12-dimetilbenzo[a]antracene	12,2	1,40%
Benzo[b]fluorantene	14,7	1,50%
Benzo[k]fluorantene	15,4	2,94%
Benzo[a]pirene	15,4	2,07%
3-metilcolantrene	14,6	2,77%
Dibenzo[a,j]acridina	13,0	1,58%
Indeno(1,2,3-cd)pirene	15,8	1,44%
Dibenzo[a,h]antracene	15,5	2,18%
Benzo[ghi]perilene	15,5	1,56%

Conclusione

È stato sviluppato per il sistema GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus un metodo di test degli SVOC con gas di trasporto H₂ e sorgente Agilent HydroInert, che previene l'idrogenazione e la dechlorazione degli analiti target. I criteri del metodo EPA 8270D/E sono soddisfatti per la miscela di tuning GC/MS, per i criteri di tuning DFTPP e per la calibrazione iniziale sul normale intervallo operativo 0,1-100 µg/mL in una singola analisi di 12 minuti; inoltre, meno di 15 composti sui 119 testati hanno richiesto interpolazioni lineari. Il mantenimento della fedeltà spettrale è un passo in avanti significativo per l'uso di H₂ come gas di trasporto con i sistemi GC/MS, in particolare per le analisi ambientali, per esempio il metodo EPA 8270.

Bibliografia

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D, *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E, *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
3. Smith Henry, A. Analisi di composti organici semi volatili con il liner con frit sinterizzato Agilent mediante gascromatografia/spettrometria di massa, *nota applicativa Agilent Technologies*, codice pubblicazione 5994-0953ITE, **2019**.
4. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890GC with a 5977 Series MSD, *nota applicativa Agilent Technologies*, codice pubblicazione 5994-1500EN, **2020**.

www.agilent.com

DE83360322

Le informazioni fornite potrebbero variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Stampato negli Stati Uniti, 23 giugno 2022
5994-4890ITE