

Analisi dei composti organici semivolatili nell'acqua potabile con gli strumenti Agilent Intuvo e 5977 in un intervallo di calibrazione esteso

Vantaggio tecnologico:
GC Agilent Intuvo 9000 con MSD



Autore

Matthew Giardina, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Introduzione

Molti enti regolatori statali di tutto il mondo hanno emanato direttive per il monitoraggio dei contaminanti organici nell'acqua potabile. La gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS) è una tecnica essenziale per quantificare un'ampia gamma di tali contaminanti grazie alla sua sensibilità e selettività¹. Negli Stati Uniti, il metodo 525 dell'Environmental Protection Agency (EPA) descrive le procedure per l'estrazione e l'analisi di più di 100 composti organici appartenenti a molte diverse classi di analiti^{2,3}. Questi analiti includono pesticidi organoclorurati, pesticidi azotati e fosforati, idrocarburi policiclici aromatici, PCB selezionati e altri composti organici semivolatili. Il metodo può anche essere utilizzato per analiti multicomponenti come toxafene, aroclor e clordano tecnico. L'analisi di questa ampia gamma di composti può essere problematica a causa della diversa polarità, volatilità e stabilità degli analiti.

Le versioni 525.2 e 525.3 del metodo EPA indicano intervalli di calibrazione rispettivamente da 0,1 a 10 ng/μL e da 0,1 a 5 ng/μL per l'analisi in full scan. Alcuni enti statali hanno abbassato i limiti di accettabilità, richiedendo ai laboratori di ampliare l'intervallo di calibrazione in modo da includere il valore di 0,02 ng/μL come livello standard più basso⁴. Per alcuni composti può essere difficile raggiungere la linearità nell'intervallo 0,02-5 ng/μL e generalmente non si tenta di effettuare una calibrazione in un intervallo più ampio. Ciò può determinare la ripetizione dell'analisi dei campioni a livelli di concentrazione superiori all'intervallo di calibrazione, specialmente se lo strumento viene utilizzato per l'analisi di campioni diversi dall'acqua potabile.

Questo studio ha confrontato l'effetto derivante dall'uso della draw-out plate da 9 mm in sorgente EI inerte rispetto a lenti da 3 e da 6 mm in un intervallo di calibrazione da 0,02 a 15 ng/μL usando il sistema MSD Agilent 5977 abbinato al GC Agilent Intuvo 9000. I risultati mostrano che l'intervallo di linearità poteva essere esteso per tutti i composti studiati mantenendo una sensibilità sufficiente sia per permettere il rilevamento della maggior parte degli standard a basse concentrazioni che per soddisfare i requisiti di calibrazione specificati nel metodo. La draw-out plate da 9 mm ha dato una risposta più uniforme nell'intervallo di calibrazione, specialmente per i composti che possono risultare problematici a causa della loro affinità per l'adsorbimento superficiale.

Preparazione del campione

Tre standard multicomponente da 100 ng/μL di semivolatili (SVM-525), pesticidi organoclorurati (PPM-525E) e pesticidi azotati/fosforati (NPM-525C) sono stati acquistati da Ultra Scientific e combinati per preparare una soluzione stock. Aliquote dello stock sono state diluite in etilacetato per preparare standard di

Condizioni sperimentali

Strumento

Parametro	Valore
GC	GC Agilent Intuvo 9000 con connessione semplice per MS
MS	MSD Agilent 5977 con sorgente EI inerte
Draw-out plate	3, 6 e 9 mm (G2589-20100, G2589-20045, G3440-20022, rispettivamente)
Colonna	Agilent DB-UI 8270D, 30 m × 0,25 mm, 0,25 μm (122-9732-INT)
Liner	Liner Agilent Ultra Inert splitless single taper con lana di vetro (5190-2293)

Condizioni strumentali

Parametro	Valore
Volume di iniezione	1 μL
Iniettore	Split/Splitless 280 °C Splitless pulsato 50 psi fino a 1 minuto Spurgo 50 mL/min a 1 minuto Septum purge a modalità di flusso variabile 3 mL/min
Guard Chip	40 °C per 1 minuto, 25 °C/min fino a 160 °C 3 minuti, 6 °C/min fino a 312 °C
Temperatura della colonna	40 °C per 1 minuto, 25 °C/min fino a 160 °C 3 minuti, 6 °C/min fino a 312 °C
Temperatura del bus	245 °C
Flusso	Flusso costante 1,2 mL/min
Temperatura della transfer line	270 °C
Draw-out plate	3, 6 o 9 mm
Temperatura della sorgente ionica	320 °C
Temperatura del quadrupolo	200 °C

calibrazione da 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2,53, 5, 10 e 15,3 ng/μL per la maggior parte dei composti (Appendice Tabella A1). Gli isomeri cis e trans della permtrina erano presenti a una concentrazione combinata di 200 ng/μL nello standard di pesticida organoclorurato. È stato ipotizzato che la miscela fosse equimolare, con concentrazioni prossime a quelle elencate sopra. Il pentaclorofenolo era presente a una concentrazione 4 volte maggiore nella miscela di semivolatili, portando a standard di calibrazione 4 volte superiori per ogni livello di calibrazione.

MGK-264 era presente come miscela di isomeri, con una concentrazione totale di 100 ng/μL nello standard di pesticidi azotati e fosforati. Sono stati identificati due isomeri predominanti. Ciascuno è stato quantificato separatamente con una concentrazione presunta pari a metà dei livelli di concentrazione elencati sopra. A ogni standard di calibrazione sono stati aggiunti standard interni e surrogati (ISM-510) per ottenere una concentrazione di 5 ng/μL per ogni livello.

Risultati e discussione

Verifica delle prestazioni dello strumento

Secondo il metodo 525, il sistema GC/MS deve superare il suitability test prima di poter analizzare i campioni. Nel suitability test è incluso lo standard di controllo delle prestazioni dello strumento (IPC), che contiene DFTPP, endrin e 4,4'-DDT per la convalida del tuning del sistema MSD e dell'inerzia del percorso del flusso. I risultati della determinazione dell'IPC sugli strumenti Intuvo e 5977 sono stati pubblicati altrove⁵.

Nel metodo 525.2, deve essere dimostrata la risoluzione cromatografica per isomeri selezionati. Per l'antracene e il fenantrene è richiesta la separazione alla linea di base. Per il benzo(a)antracene e il crisene, è richiesta una risoluzione minima inferiore al 25%. La risoluzione è misurata come rapporto tra l'altezza della valle e la media delle altezze dei due composti per una soluzione a concentrazione intermedia. La Figura 1A mostra la separazione

ottenuta per tutti i composti target alla concentrazione intermedia di 2,5 ng/μL e per gli standard interni e i surrogati a 5 ng/μL. La Figura 1B mostra un cromatogramma EIC (extracted ions) dell'antracene e del fenantrene (m/z 178); la Figura 1C mostra un EIC del benzo(a)antracene e del crisene (m/z 228). Per entrambe le coppie di isomeri, è stata ottenuta la separazione alla linea di base.

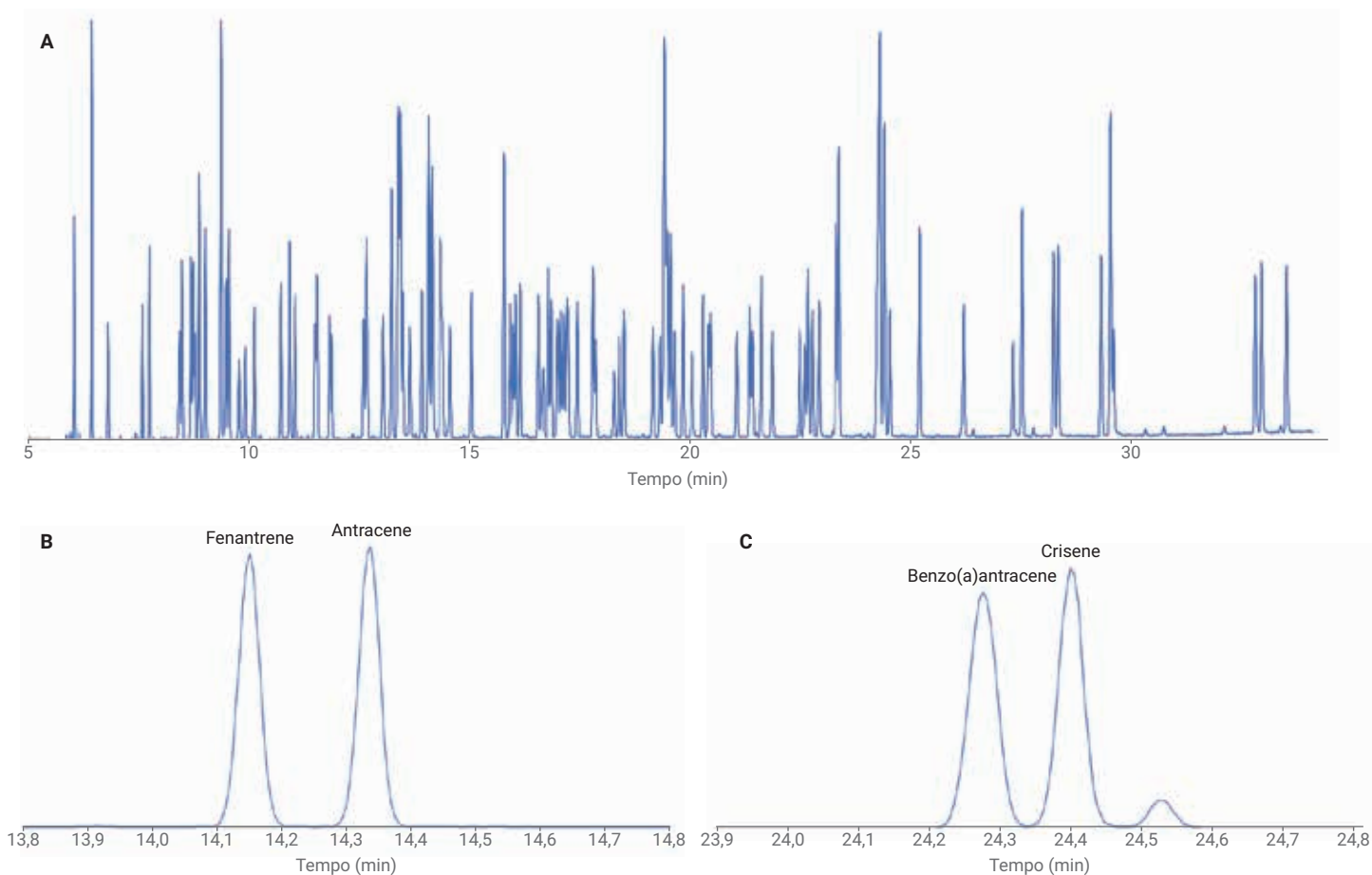


Figura 1. Cromatogramma ionico totale che mostra la separazione di tutti i composti target, gli standard interni e i surrogati (A). Cromatogrammi extracted ions che mostrano la risoluzione alla linea di base di fenantrene e antracene (B) e di benzo(a)antracene e crisene (C).

Confronto tra le draw-out plate per EI.

Sono stati confrontati i valori ottenuti di risposta, linearità e rapporto segnale-rumore (S/N) per draw-out plate con diametro 3, 6 e 9 mm in sorgente EI inerte. Le differenze generali in termini di prestazioni possono essere illustrate esaminando i risultati di tre composti target: 2,3-Diclorobifenile, *bis*(2-etilesil) ftalato e benzo[ghi]perilene. Questi composti sono stati selezionati perché hanno una polarità da bassa a intermedia, non sono reattivi e non sono labili. I composti, però, differiscono per dimensioni, tensione di vapore, punto di ebollizione e polarizzabilità (Tabella 1).

La Figura 2 mostra la risposta relativa, per ciascuno dei composti target selezionati e per ogni livello di calibrazione, per le lenti da 3 e da 6 mm normalizzata rispetto alla lente da 9 mm (ossia, il rapporto dell'area del picco dello ione estratto). Le linee tratteggiate nella Figura 2 sono le risposte normalizzate medie nell'intervallo di calibrazione. Come previsto, la risposta relativa è risultata attenuata per le lenti con un'apertura maggiore. In media, la risposta è diminuita di un fattore di circa 1,5 passando dalla lente da 3 a quella da 6 mm e all'incirca di un fattore di 1,9 passando dalla lente da 6 a quella da 9 mm. Il grafico rivela anche

la variazione della risposta correlata al diametro della draw-out plate e al composto target. Questo andamento è stato studiato in maggiore dettaglio osservando gli effetti di tale variazione sulla calibrazione.

Secondo il metodo 525, la calibrazione ottenuta, sia mediante la regressione che mediante il fattore di risposta medio, è valida finché vengono soddisfatti i criteri di accettabilità del metodo. Per la calibrazione mediante il fattore di risposta medio, la deviazione standard relativa (RSD) dei

fattori di risposta deve essere inferiore al 30%. Per entrambi i metodi di calibrazione, la concentrazione calcolata deve essere entro il 30 % della concentrazione vera per ogni livello. La Tabella 2 elenca il fattore di risposta medio, la deviazione standard e la RSD % per ogni composto target selezionato e per ogni diametro di draw-out plate nell'intervallo di calibrazione da 0,02 a 15 ng/μL. La Figura 3 mostra l'errore nella concentrazione calcolata per ogni livello di calibrazione e per ogni draw-out plate.

Tabella 1. Proprietà fisiche di composti target selezionati.

Composto target	Formula molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Tensione di vapore (Torr) [9]	Polarizzabilità (cm ³) [10]	Area della sezione trasversale (Å ²) [11]
2,3-diclorobifenile	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	172 [6]	1,29 × 10 ⁻³	24 × 10 ⁻²⁴	227,13
Benzo[ghi]perilene	C ₂₂ H ₁₂	550 [7]	1,12 × 10 ⁻⁹	40 × 10 ⁻²⁴	276,58
<i>bis</i> (2-etilesil) ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O	386 [8]	3,95 × 10 ⁻⁶	45 × 10 ⁻²⁴	484,54

Tabella 2. Fattori di risposta medi e deviazioni per i target selezionati.

	2,3-diclorobifenile			Benzo[ghi]perilene			<i>bis</i> (2-etilesil) ftalato		
	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm
RF (fattore di risposta) medio	0,804	0,756	0,730	0,830	0,946	0,974	0,531	0,806	0,962
Deviazione standard	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

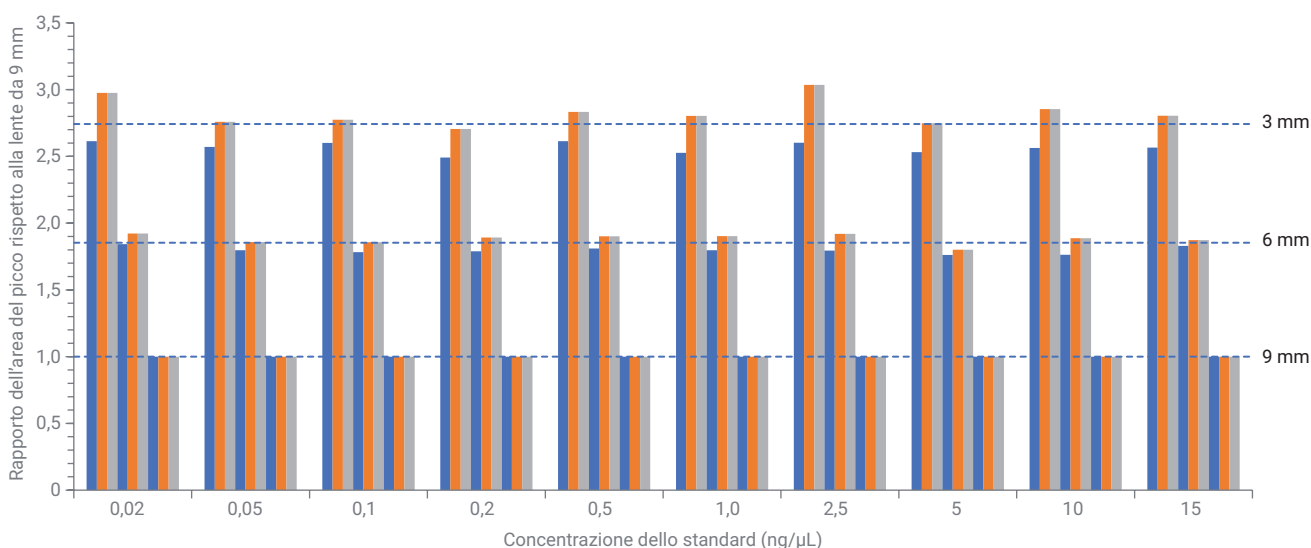


Figura 2. Confronto tra le risposte dei composti target selezionati 2,3-diclorobifenile (blu), benzo[ghi]perilene (arancione) e *bis*(2-etilesil) ftalato (grigio). Le linee tratteggiate indicano la risposta normalizzata media, per tutti i composti e per la concentrazione, per ciascun diametro della lente.

In questi risultati di calibrazione sono evidenti diversi effetti. Per il 2,3-diclorobifenile, i fattori di risposta medi (Tabella 2) si riducevano leggermente passando dalla lente da 3 a quella da 9 mm, ma rientravano ancora entro due deviazioni standard. Ciò indica che la differenza media probabilmente non è significativa. Di maggiore importanza, per ogni draw-out plate, è il fatto che le calibrazioni hanno soddisfatto i criteri relativi alla RSD del fattore di risposta medio e dell'errore calcolato (Figura 3A). Essenzialmente, non si è osservata alcuna differenza nelle prestazioni in termini di calibrazione in relazione al diametro della draw-out plate. Per il benzo[ghi]perilene, i risultati sono stati piuttosto diversi. Questo composto è l'ultimo a eluire nell'elenco dei target, con un punto di ebollizione relativamente elevato e una tensione di vapore bassa (Tabella 1). Come si osserva nella Tabella 2 e nella Figura 3B, si è ottenuta una differenza considerevole nei risultati della calibrazione in base al diametro della draw-out plate scelta. La RSD del fattore di risposta medio e gli errori calcolati per ogni livello di calibrazione si sono ridotti passando dalla lente da 3 mm a quella da 9 mm. Una tendenza simile ma con effetto amplificato è stata osservata per il *bis(2-etilesil)ftalato*. Con la draw-out plate da 3 mm, questo composto non ha soddisfatto né il criterio relativo alla RSD né quello relativo alla concentrazione calcolata. È interessante notare che il *bis(2-etilesil)ftalato* ha un punto di ebollizione inferiore e una tensione di vapore superiore al benzo[ghi]perilene, ma ha una polarizzabilità maggiore e un'area della sezione trasversale più grande (Tabella 1). Ciò suggerisce che la non linearità osservata non sia strettamente correlata alla volatilità ma dipenda anche dalla propensione all'interazione tra l'analita e la superficie della draw-out plate.

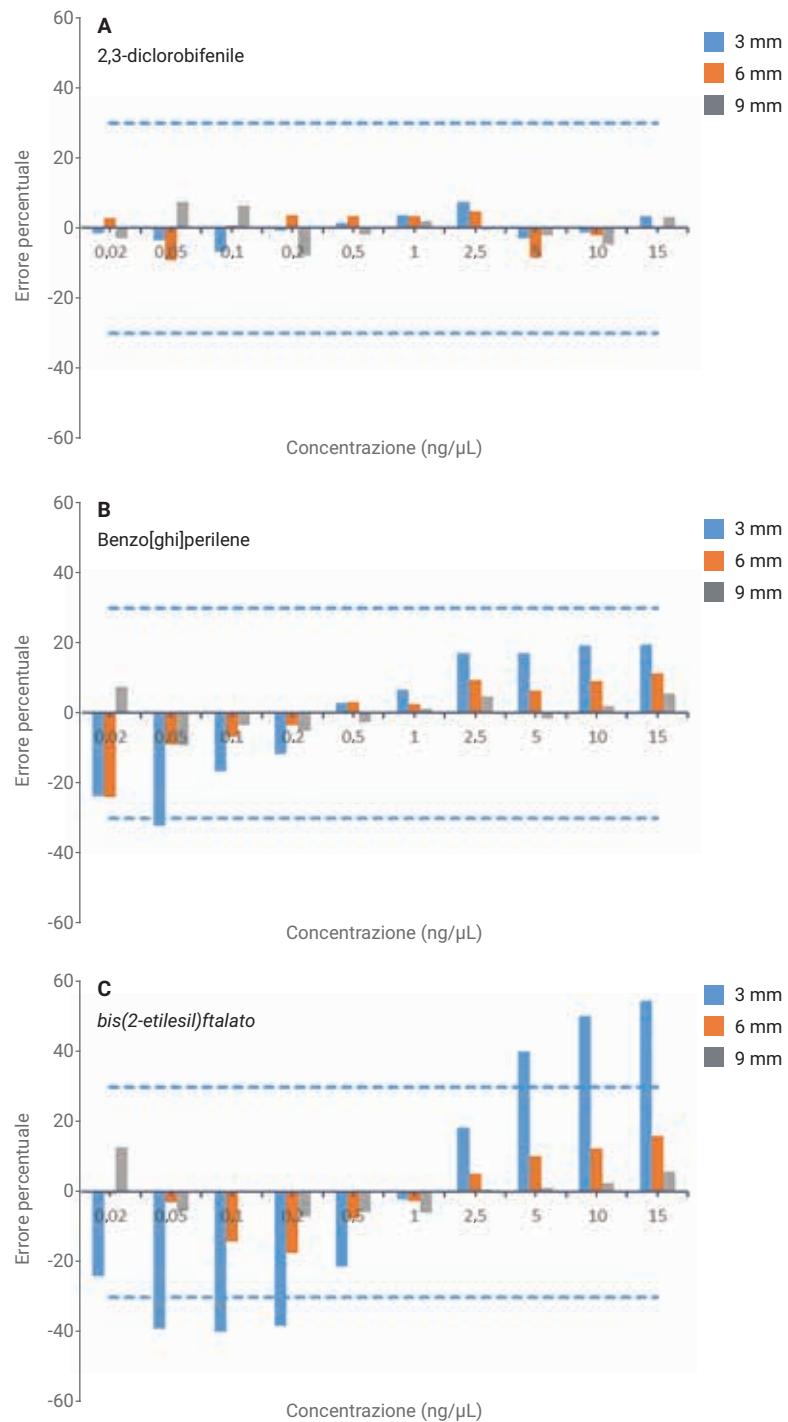


Figura 3. Errori nelle concentrazioni calcolate in base ai fattori di risposta medi per ogni livello di calibrazione per 2,3-diclorobifenile (A), benzo[ghi]perilene (B) e *bis(2-etilesil)ftalato* (C) con draw-out plate di diametro 3 mm (blu), 6 mm (arancione) e 9 mm (grigio).

Il rapporto S/N peak-to-peak è stato calcolato per ogni composto target a 0,02 ng/μL per le tre aperture (Tabella 3). Solo il 2,3-diclorobifenile mostra una chiara tendenza alla riduzione del rapporto S/N all'aumentare dell'apertura della draw-out plate. È possibile che l'effetto di adsorbimento stia oscurando una tendenza evidente del rapporto S/N per il benzo[ghi]perilene e il bis(2-etilesil) ftalato.

Intervallo di calibrazione lineare esteso (draw-out plate da 9 mm)

Con installata la draw-out plate da 9 mm, è stato confrontato un intervallo di calibrazione esteso da 0,02 a 15 ng/μL con le calibrazioni da 0,1 a 10 ng/μL (come specificato nel metodo 525.2) e da 0,1 a 5 ng/μL (come specificato nel metodo 525.3) per tutti i 101 composti target. Lo schema di calibrazione seguiva i requisiti del metodo e l'approccio tipico usato nei laboratori di analisi ambientale. Nel primo passaggio, è stata tentata la calibrazione usando tutti i 10 livelli di calibrazione basati sul fattore di risposta medio. Se si otteneva una deviazione standard inferiore al 30% della RSD del fattore di risposta medio, la concentrazione calcolata per ogni livello era verificata essere entro il 30% del valore vero. Se la concentrazione

calcolata non soddisfaceva la soglia del 30% o il criterio del 30% di RSD, allora i livelli di calibrazione più bassi venivano rimossi finché non venivano soddisfatti i requisiti. Se non era possibile ottenere il numero minimo di cinque punti di calibrazione rimuovendo dei livelli, si utilizzava il metodo della regressione lineare ponderata. La concentrazione calcolata di tutti i livelli deve essere entro il 30% del valore vero.

La Figura 4 mostra un confronto delle RSD per ciascuno dei tre intervalli di calibrazione per tutti i composti target in base al fattore di risposta medio, tranne che per l'endrin e l'endosulfan solfato. L'endrin ha

richiesto la regressione lineare ponderata per ciascuno dei tre intervalli di calibrazione e l'endosulfan solfato ha richiesto una regressione lineare ponderata per l'intervallo da 0,02 a 15 ng/μL (Appendice Tabella A2). La Tabella 4 elenca la media e le deviazioni standard delle RSD per ciascun intervallo di calibrazione. La distribuzione delle RSD per le calibrazioni fino a 5 e 10 ng/μL è risultata indistinguibile, mentre la calibrazione fino a 15 ng/μL ha rivelato un leggero aumento della RSD media. In tutti e tre i casi, la calibrazione è stata ottenuta con successo secondo il criterio del metodo (i fattori di risposta per tutti i target sono elencati nell'Appendice Tabella A1).

Tabella 3. Rapporto S/N di target selezionati.

d.i. draw-out plate (mm)	2,3-diclorobifenile	Benzo[ghi]perilene	bis(2-etilesil) ftalato
3	23,7	43,4	18,7
6	20,7	26,4	36,2
9	13,4	26,0	22,8

Tabella 4. Caratteristiche dei tre intervalli di calibrazione.

Intervallo di calibrazione (ng/μL)	RSD media degli RF	Deviazioni standard della RSD media degli RF	Target che necessitano di regressione lineare ponderata
0,02-15	8,38	3,51	Endrin, endosulfan solfato
0,1-10	6,69	3,42	Endrin
0,1-5	6,64	3,30	Endrin

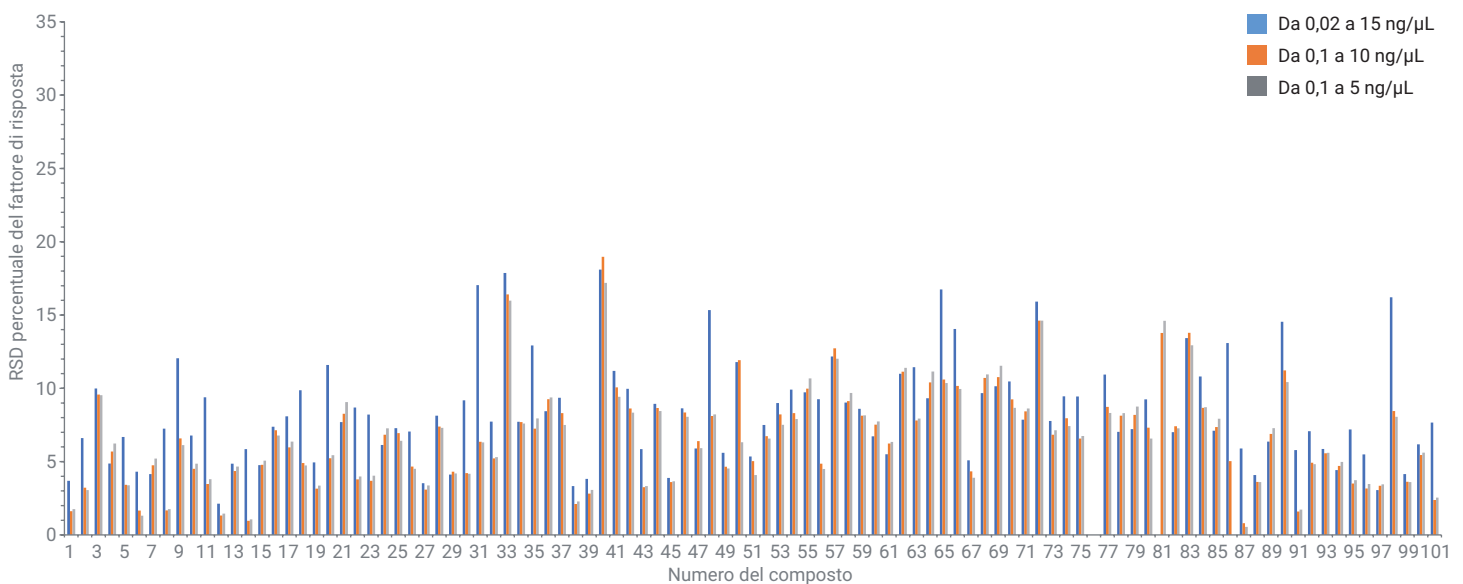


Figura 4. Confronto tra le RSD percentuali per gli intervalli di calibrazione da 0,02 a 15 ng/μL (blu), da 0,1 a 10 ng/μL (arancione) e da 0,1 a 5 ng/μL (grigio). (L'identificazione dei composti è presentata in Appendice - Tabella A1).

Conclusioni

I requisiti di calibrazione per l'analisi dei composti organici semivolatili nell'acqua potabile seguendo il metodo EPA 525 sono stati soddisfatti usando i sistemi Intuvo e 5977. L'aumento del diametro della draw-out plate in sorgente EI da 3 a 9 mm ha aumentato il range dinamico quantitativo permettendo la calibrazione da 0,02 a 15 ng/ μ L della maggior parte dei composti.

Bibliografia

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. *In* Comprehensive Analytical Chemistry; Capiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds.; Elsevier, Oxford, 2013; pp 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. United States Environmental Protection Agency, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; *et al.* Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – Water Quality Standard, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, **2016**.
5. Studio di stabilità su endrin e DDT nell'acqua potabile, metodo EPA 525.2 su sistema Intuvo *Agilent Technologies Application Note*, numero di pubblicazione 5991-9277ITE, **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. Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.
10. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (accessed April 18, **2018**).
11. Spartan '16, Version 2.0.7, 64-bit for Windows and Linux, Wavefunction, Inc. Irvine, CA, August 1, **2017**.

Appendice A

Tabella A1. Tempi di ritenzione, fattori di risposta, fattori di risposta medi e RSD % dei composti target da 0,02 a 15 ng/ μ L.

	Composto	Tempo di ritenzione (min)	Livello di concentrazione (ng/ μ L)										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	Isoforone	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	Dichlorvos	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	Esaclorociclopentadiene	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	Mevinphos	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	n.d.	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	n.d.	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	Etridiazolo	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-dinitrotoluene	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	Pebulate	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	Acenaftilene	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-clorobifenile (BZ n.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-dinitrotoluene	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	Molinate	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	Fluorene	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	Propaclor	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	n.d.	n.d.	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	Trifluralin	11,878	n.d.	0,257	0,291	0,248	0,237	0,250	0,251	0,256	0,268	0,271	0,259	6,13
25	alfa-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-diclorobifenile (BZ n.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	Esaclorobenzene	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	n.d.	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	Prometone	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	beta-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	Pentaclorofenolo [†]	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	gamma-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	Pronamide	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	Fenantrene	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	Antracene	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	Metil paraoxon	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	delta-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-triclorobifenile	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	Alaclor	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	n.d.	0,303	0,324	0,308	0,308	0,309	0,329	0,333	0,330	0,333	0,320	3,88
46	Eptacoloro	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	n.d.	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	Dibutil ftalato	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'-tetraclorobifenile (BZ n.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	Metolacolor	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	Clorpirifos	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	Aldrin	17,135	n.d.	0,158	0,212	0,194	0,181	0,160	0,167	0,172	0,173	0,173	0,177	9,72
56	DCEPA	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	Cianazina	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	Difenamide	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	n.d.	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	n.d.	0,232	0,210	0,240	0,229	0,216	0,241	0,246	0,245	0,240	0,233	5,50
62	Epossido di eptacoloro	18,392	n.d.	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-pentaclorobifenile (BZ n.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	gamma-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	Tetracolorinfos	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	Butaclor	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	Pirene	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	alfa-clordano	19,553	n.d.	0,083	0,069	0,075	0,086	0,076	0,090	0,090	0,090	0,090	0,083	9,67
69	Endosulfan	19,558	n.d.	n.d.	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	n.d.	0,088	0,091	0,096	0,100	0,097	0,112	0,112	0,115	0,116	0,103	10,47
71	Napropamide	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	Triciclazolo	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	Dieldrin	20,409	n.d.	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'-esaclorobifenile (BZ n.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	Endrin	21,061	Regressione lineare											
77	Clorobenzilato	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	Endrin-aldeide	21,869	n.d.	0,143	0,127	0,153	0,128	0,127	0,147	0,147	0,146	0,146	0,140	7,22
80	Norflurazon	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	Endosulfan solfato	22,607	Regressione lineare											
82	Butil benzil ftalato	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	Esazinone	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	bis(2-etilesil) 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'-eptaclorobifenile (BZ n.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	Benzo(a)antracene	24,276	n.d.	1,395	1,189	1,194	1,190	1,181	1,182	1,177	1,166	1,180	1,206	5,90
88	Crisene	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',4,5',6,6'-ottaclorobifenile (BZ n.200)	24,410	n.d.	0,120	0,144	0,117	0,131	0,125	0,131	0,124	0,123	0,124	0,126	6,37
90	Metossicloro	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	bis(2-etilesil)ftalato	25,207	n.d.	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	n.d.	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]fluorantene	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]fluorantene	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]pirene	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	Fluridone	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-cd]pirene	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	Dibenzo(a,h)antracene	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[ghi]perilene	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

† Livelli di concentrazione del pentaclorofenolo: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2, 4, 10, 20, 40 e 60 ng/μL

‡ Livelli di concentrazione stimati di MGK-264a e b: 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5 e 7,67 ng/μL

Tabella A2. Tempi di ritenzione e concentrazioni calcolate dei target usando la regressione lineare.

	Composto	Tempo di ritenzione (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)											
			0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2,53	5	10	15,3		
76	Endrin	21,061	n.d.	n.d.	0,11	0,24	0,43	0,87	2,32	4,93	9,86	15,89	$y = 0,011191x - 6,052770 \times 10^{-4}$; pesato 1/x; $R^2 = 0,9976$	
81	Endosulfan solfato	22,607	n.d.	0,05	0,11	0,16	0,52	0,92	2,59	5,06	10,06	15,23	$y = 0,013896x - 3,895983 \times 10^{-4}$; pesato 1/x; $R^2 = 0,9994$	

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Stampato negli Stati Uniti, 28 agosto 2018
5994-0013ITE