

Analisi di composti organici semivolatili nell'acqua potabile con gli strumenti Agilent GC 8890 e MSD 5977 in un intervallo di calibrazione esteso

Autore

Angela Smith Henry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

La presente nota applicativa ha abbinato un GC Agilent 8890 con un rivelatore MSD Agilent 5977 per l'analisi di composti organici semivolatili nelle fonti di acqua potabile secondo il metodo 525 dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA) statunitense. Il flusso di lavoro ha prodotto risultati che soddisfano i criteri di calibrazione del metodo 525 e ha dimostrato che il sistema è abbastanza sensibile da rilevare la maggior parte degli standard a basse concentrazioni analizzati.

Introduzione

Gli enti statali hanno emanato direttive per il monitoraggio dei contaminanti organici nelle acque potabili. La gascromatografia abbinata alla rivelazione a selezione di massa (GC/MSD) è una tecnica essenziale per quantificare molti di questi contaminanti grazie alla sua sensibilità e selettività¹. Negli Stati Uniti, il metodo 525 dell'EPA (versioni 525.2 e 525.3) descrive le procedure per l'estrazione e l'analisi di più di 100 composti organici appartenenti a molte diverse classi di analiti, tra cui idrocarburi policiclici aromatici (IPA), pesticidi organoclorurati, pesticidi azotati e fosforati, bifenili policlorurati e altri composti organici semivolatili selezionati^{2,3}. I metodi possono anche essere applicati all'analisi multicomponente, come nel caso di toxafene, aroclor e clordano tecnico. I composti citati nei metodi EPA mostrano polarità, volatilità e stabilità molto diverse e possono essere difficili da analizzare.

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. Alcuni enti statali hanno abbassato i limiti soglia, richiedendo ai laboratori di ampliare l'intervallo di calibrazione in modo da includere il valore di 0,02 ng/μL come standard a livello più basso⁴. Può essere difficile raggiungere la linearità per alcuni composti in un ampio range dinamico (0,02-15 ng/μL), per cui generalmente non si tenta di effettuare la calibrazione in un intervallo più esteso. Se la concentrazione dei campioni è superiore all'intervallo di calibrazione, potrebbe essere necessario rianalizzarli, specialmente per sistemi usati per l'analisi di campioni diversi dall'acqua potabile. Un lavoro precedente, effettuato con un GC Agilent Intuvo 9000 e un MSD Agilent 5977, ha studiato gli effetti del diametro della drawout plate sull'analisi dei composti di cui al metodo EPA 525 in un intervallo lineare esteso⁵.

Il presente studio analizza la capacità del GC Agilent 8890 abbinato a un MSD 5977 di effettuare la calibrazione nell'intervallo 0,02-15 ng/μL. I risultati mostrano che

è stato possibile estendere l'intervallo di linearità per tutti i composti studiati mantenendo una sensibilità sufficiente sia per permettere la rivelazione della maggior parte degli standard a basse concentrazioni che per soddisfare i requisiti di calibrazione specificati nei metodi relativi alle acque potabili.

Condizioni sperimentali

Preparazione del campione

Tre standard multicomponente di composti semivolatili (SVM-525), pesticidi organoclorurati (PPM-525E) e pesticidi azotati/fosforati (NPM-525C) sono stati acquistati da Agilent, precedentemente Ultra Scientific, alla concentrazione di 100 ng/μL e miscelati per formare una soluzione stock. Aliquote della soluzione stock sono state diluite in etilacetato per preparare standard di calibrazione da 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,53, 5,0, 10 e 15,3 ng/μL per la maggior parte dei composti (Appendice Tabella A1). Gli isomeri *cis* e *trans* della permetrina erano presenti a una concentrazione complessiva di 200 ng/μL negli standard di pesticida organoclorurato. Si è assunto che la miscela fosse equimolare, per cui che le concentrazioni fossero prossime a quelle elencate precedentemente.

Il pentaclorofenolo era presente a una concentrazione quattro volte più elevata nelle miscele di composti semivolatili. MGK-264 era presente come miscela di isomeri a una concentrazione totale di 100 ng/μL nello standard di pesticidi azotati e fosforati e sono stati identificati due isomeri predominanti. Ciascuno è stato quantificato separatamente ad una concentrazione presunta pari a metà dei livelli di concentrazione elencati sopra. Alaclor e atrazina erano presenti in due miscele (pesticidi organoclorurati e pesticidi azotati/fosforati) da cui risultano gli standard di calibrazione a concentrazione due volte superiori per ogni livello di calibrazione. Standard interni e surrogati (ISM-510) sono stati aggiunti a ogni standard di calibrazione per ottenere una concentrazione di 5 ng/μL per ogni livello di calibrazione.

Precedenti lavori sul metodo EPA 525 con un GC/MSD Intuvo 9000C hanno testato diverse dimensioni della drawout plate: 3, 6 e 9 mm. Gli studi hanno indicato che una drawout plate da 9 mm sarebbe più adatta di quella da 3 mm in quanto il maggiore diametro è correlato a migliori risultati in un range dinamico più ampio⁵. Basandosi sui lavori precedenti, questo studio ha utilizzato una drawout plate da 9 mm.

Strumento

Tabella 1. Strumentazione GC e MSD e prodotti di consumo.

Parametro	Valore
GC	GC 8890
MS	MSD 5977 con sorgente EI inerte
Drawout plate	9 mm (codice G3870-20449)
Colonna	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm (codice 122-9732)
Liner	Liner Agilent Ultra Inert splitless single - taper con lana di vetro (codice 5190-2293)
Setto dell'iniettore	Setto Agilent Advanced Green, nonstick, 11 mm (codice 5183-4759 per confezione da 50)
Autocampionatore	Campionatore automatico per liquidi Agilent 7650A
Vial	Vial A-Line Agilent certificati ambrati (chiusura a vite), 100/conf. (codice 5190-9590)
Inseriti per vial	Inseriti deaktivati per vial Agilent; 100/conf. (codice 5181-8872)
Tappi a vite per vial	Tappi a vite Agilent, setti in PTFE/silicone/PTFE, dimensioni del tappo: 12 mm; 500/conf. (codice 5185-5862)

Risultati e discussione

Verifica delle prestazioni dello strumento

Secondo il metodo EPA 525, il sistema GC/MS deve superare i suitability test prima di poter analizzare i campioni. In questi test è incluso quello con lo standard di controllo delle prestazioni dello strumento (IPC), che contiene DFTPP, endrin e 4,4'-DDT per la convalida del tune del sistema MSD e dell'inerzia del percorso del flusso. Le versioni 525.2 e 525.3 indicano che il DFTPP deve superare la verifica del tune e che la degradazione del 4,4'-DDT deve essere inferiore al 20%. Il metodo 525.2 afferma inoltre che la degradazione dell'endrin deve essere inferiore al 20% perché il sistema sia dichiarato idoneo^{2,3}. I risultati della determinazione dell'IPC per gli strumenti GC 8890 e MSD 5977 sono stati pubblicati altrove⁶.

La Figura 1 illustra la separazione dei composti target, dei surrogate e degli ISTD per il metodo da 35 minuti. Nel metodo EPA 525.2, deve essere dimostrata la risoluzione cromatografica per due coppie di isomeri, in particolare antracene e fenantrene, e benzo[a]antracene e crisene. L'antracene e il fenantrene devono essere risolti alla linea di base, mentre il benzo[a]antracene e il crisene devono presentare una risoluzione minima del 25%. La risoluzione è misurata come rapporto dell'altezza della valle con la media delle altezze dei due composti per un livello di concentrazione intermedio. La Figura 1 illustra la separazione di tutti i composti target alla concentrazione intermedia di 2,5 ng/μL e degli standard interni e surrogate a 5 ng/μL. La Figura 2A mostra un cromatogramma degli ioni estratti (EIC) per il fenantrene e l'antracene (*m/z* 178). La Figura 2B mostra l'EIC per la coppia benzo[a]antracene e crisene (*m/z* 228) a 1,0 ng/μL. La coppia di isomeri fenantrene e antracene mostra una risoluzione alla linea di base, mentre gli isomeri benzo[a]antracene e crisene mostrano una separazione molto vicina alla linea di base; entrambe le coppie di isomeri hanno soddisfatto i criteri del metodo.

Condizioni strumentali

Tabella 2. Condizioni strumentali di GC e MSD.

Parametro	Valore
Volume di iniezione	1 μL
Iniettore	Split/splitless 250 °C, Splitless pulsato 50 psi fino a 1 minuto, Spurgo 50 mL/min a 1 minuto, Septum purge a modalità di flusso variabile
Programmazione di temperatura della colonna	40 °C (isoterma per 1 minuto), 25 °C/min fino a 160 °C (isoterma per 3 minuti), 6 °C/min fino a 312 °C
Gas di trasporto e velocità di flusso	Elio a 1,2 mL/min, flusso costante
Temperatura della transfer line	270 °C
Temperatura della sorgente ionica	320 °C
Temperatura del quadrupolo	200 °C

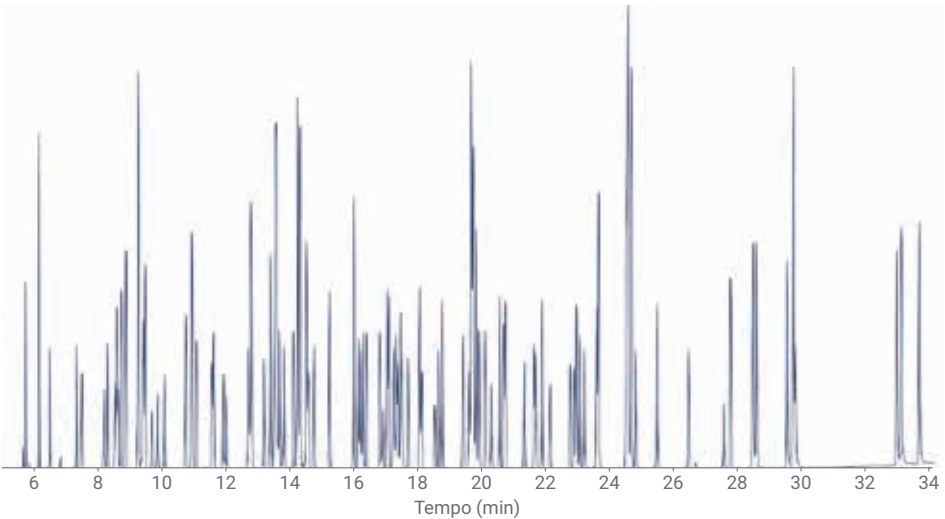


Figura 1. Cromatogramma ionico totale (TIC) che mostra la separazione dei composti target (2,5 ng/μL), degli standard interni e dei surrogate (5 ng/μL per standard interni e surrogate). I livelli di concentrazione effettivi per alcuni composti target erano diversi da 2,5 ng/μL e sono stati riportati nella sezione relativa alla preparazione dei campioni.

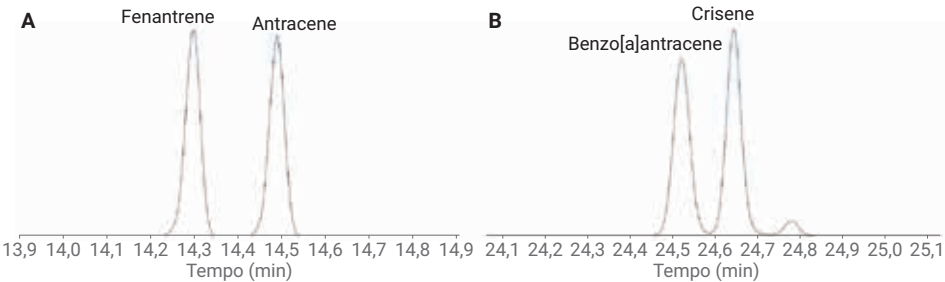


Figura 2. EIC che mostrano la risoluzione alla linea di base di fenantrene e antracene (A) e la risoluzione quasi alla linea di base di benzo[a]antracene e crisene (B).

Intervallo di calibrazione lineare esteso

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 EPA 525.2) e da 0,1 a 5 ng/μL (come specificato nel metodo EPA 525.3) per tutti i 102 composti target. I calcoli della curva di calibrazione seguivano i requisiti del metodo e l'approccio tipico usato nei laboratori di analisi ambientale. Inizialmente, è stata effettuata la calibrazione usando tutti i 10 livelli di calibrazione basati su un fattore di risposta medio. Secondo il metodo 525.2, la calibrazione ottenuta mediante un fattore di risposta medio o con regressione è valida se vengono soddisfatti i criteri di accettabilità del metodo.

- Se si otteneva una deviazione standard inferiore al 30% della RSD del fattore di risposta medio, la concentrazione calcolata per ogni livello risultava essere entro il 30% del valore vero.
- Se la concentrazione calcolata non soddisfaceva la soglia del 30% o il criterio della % 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. Entrambi i metodi di calibrazione, la regressione lineare e i fattori di risposta medi, richiedono che la concentrazione calcolata rientri nel 30% della concentrazione effettiva per ogni livello di calibrazione.

La Figura 3 mostra il 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 clorotalonil, endosulfan I ed endosulfan solfato. Ciascuno di questi composti ha richiesto la regressione lineare ponderata solo per l'intervallo di calibrazione esteso (0,02-15 ng/μL), Appendice Tabella A2. Quando sono stati analizzati gli intervalli di calibrazione dei metodi EPA 525.2 e 525.3, tutti i composti hanno mostrato RSD (%) del fattore di risposta al di sotto del 30% e le concentrazioni calcolate rientravano nel 30% delle concentrazioni effettive per tutti i composti target. La Tabella

3 elenca la media e le deviazioni standard delle RSD per i composti target in ciascun intervallo di calibrazione.

Le distribuzioni delle RSD per le calibrazioni da 0,1 ng/μL a 5 e 10 ng/μL sono quasi identiche, mentre l'intervallo di calibrazione esteso, che include due livelli di concentrazione più bassi e uno più alto rispetto all'intervallo del metodo EPA 525.2, ha mostrato un aumento della RSD media. I fattori di risposta per i composti surrogati, che sono stati mantenuti a 5 ng/μL in tutti e 10 i livelli di concentrazione dei composti target, sono stati monitorati e sono elencati in Appendice Tabella A3. Questi fattori di risposta non sono stati inclusi nei calcoli mostrati nella Tabella 3. L'aumento per l'intervallo esteso è comprensibile a causa del suo più ampio range dinamico e delle basse concentrazioni per un MSD a singolo quadrupolo. In tutti e tre gli intervalli di calibrazione, la calibrazione ha soddisfatto i criteri del metodo (fattori di risposta per tutti i target elencati in Appendice Tabella A1).

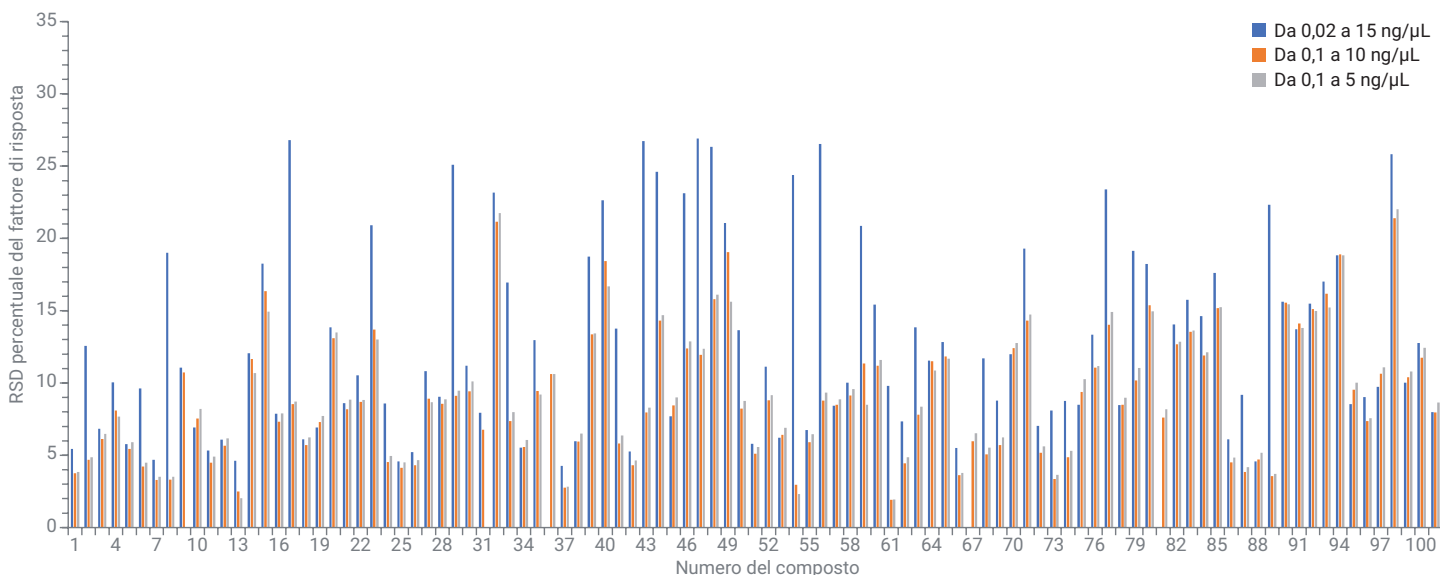


Figura 3. Confronto tra le RSD percentuali per gli intervalli di calibrazione degli analiti target da 0,02 a 15 ng/μL (blu), da 0,1 a 10 ng/μL (arancione) e da 0,1 a 5 ng/μL (grigio). L'identificazione dei composti è presentata in Appendice Tabella A1.

Tabella 3. Dati statistici caratteristici dei tre intervalli di calibrazione degli analiti target.

Intervallo di calibrazione (ng/ μ L)	RSD media degli RF	Deviazioni standard della RSD media degli RF	Target che necessitano di regressione lineare
0,02-15	12,71	6,60	Clorotalonil, endosulfan I, endosulfan solfato
0,1-10	8,97	4,46	
0,1-5	8,96	4,45	

Conclusioni

I requisiti di calibrazione per l'analisi dei composti semivolatili nell'acqua potabile seguendo il metodo EPA 525 possono essere soddisfatti usando i sistemi GC 8890 e 5977 MSD. Per molti dei 102 analiti target, la calibrazione può essere ottenuta nell'intervallo esteso di 0,02-15 ng/ μ L, seguendo le linee guida del metodo EPA per la creazione della curva di calibrazione. In accordo con il precedente lavoro che ha utilizzato un GC Intuvo 9000 e un MSD 5977, una lente drawout da 9 mm facilita la rivelazione dei composti e la loro linearità nell'intervallo di calibrazione esteso.

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*; Cappiello, 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, 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, USA, **2016**.
5. Giardina, M. Analisi dei composti organici semivolatili nell'acqua potabile con gli strumenti Agilent Intuvo e 5977 in un intervallo di calibrazione esteso, *Agilent Technologies*, pubblicazione numero 5994-00131TE, **2018**.
6. Studio di stabilità di endrin e DDT nei metodi per le acque potabili, con il sistema combinato Agilent GC 8890/5977B GC/MSD, *Agilent Technologies*, pubblicazione numero 5994-04441TE, **2019**.

Appendice A

Tabella A1. Tempi di ritenzione, fattori di risposta, fattore di risposta medio e RSD % dei composti target da 0,02 a 15 ng/μL.

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)										RF medio	%RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isoforone	5,671	1,106	1,039	0,979	1,010	1,035	1,067	1,088	1,102	1,066	0,983	1,048	4,42
2	Dichlorvos	6,426	0,636	0,695	0,737	0,678	0,714	0,742	0,750	0,748	0,754	0,693	0,715	5,44
3	Esaclorociclopentadiene	7,249	n.d.	0,349	0,338	0,324	0,342	0,345	0,364	0,370	0,362	0,333	0,347	4,37
4	EPTC	7,412	0,437	0,391	0,408	0,443	0,431	0,459	0,482	0,482	0,472	0,434	0,444	6,82
5	Mevinphos	8,109	0,641	0,809	0,758	0,740	0,812	0,815	0,883	0,893	0,910	0,843	0,811	10,04
6	Butilato	8,203	0,496	0,432	0,427	0,442	0,462	0,479	0,490	0,496	0,476	0,442	0,464	5,77
7	Vernolato	8,434	0,401	0,420	0,499	0,479	0,512	0,512	0,535	0,542	0,528	0,485	0,491	9,63
8	Dimetilftalato	8,486	1,456	1,328	1,330	1,307	1,335	1,389	1,417	1,417	1,340	1,241	1,356	4,68
9	Etridiazolo	8,528	n.d.	0,169	0,186	0,191	0,183	0,182	0,198	0,196	0,194	0,181	0,187	4,92
10	2,6-dinitrotoluene	8,628	0,212	0,222	0,220	0,220	0,242	0,249	0,267	0,282	0,285	0,263	0,246	11,06
11	Pebulato	8,633	0,565	0,617	0,542	0,543	0,606	0,635	0,645	0,650	0,620	0,565	0,599	6,93
12	Acenaftilene	8,769	1,868	1,893	1,954	1,912	1,984	2,083	2,134	2,152	2,045	1,887	1,991	5,32
13	Cloroneb	9,309	0,424	0,471	0,422	0,438	0,489	0,466	0,491	0,484	0,460	0,422	0,457	6,09
14	2-clorobifenile (BZ n.1)	9,367	1,100	1,125	1,114	1,049	1,085	1,094	1,090	1,101	1,041	0,955	1,075	4,61
15	Tebuthiuron	9,561	0,376	0,343	0,387	0,345	0,398	0,412	0,451	0,465	0,484	0,447	0,411	12,07
16	2,4-dinitrotoluene	9,755	0,220	0,274	0,267	0,266	0,275	0,300	0,346	0,374	0,387	0,360	0,307	18,26
17	Molinate	9,959	0,552	0,579	0,550	0,610	0,616	0,656	0,680	0,677	0,657	0,601	0,618	7,88
18	Dietilftalato	10,625	n.d.	n.d.	1,721	1,516	1,395	1,387	1,422	1,415	1,365	1,250	1,434	9,57
19	Fluorene	10,814	1,208	1,336	1,268	1,237	1,358	1,381	1,432	1,443	1,370	1,266	1,330	6,11
20	Propaclor	10,95	0,614	0,678	0,669	0,599	0,652	0,694	0,732	0,738	0,718	0,663	0,676	6,93
21	Etoprofos	11,438	0,203	0,218	0,209	0,222	0,240	0,265	0,288	0,289	0,287	0,266	0,249	13,86
22	Cicloato	11,49	0,721	0,719	0,711	0,764	0,780	0,845	0,883	0,892	0,847	0,779	0,794	8,60
23	Clorprofam	11,81	0,288	0,368	0,337	0,343	0,351	0,384	0,403	0,414	0,407	0,373	0,367	10,54
24	Trifluralin	11,894	n.d.	0,155	0,214	0,188	0,184	0,210	0,242	0,253	0,259	0,239	0,216	16,38
25	alfa-lindano	12,575	0,179	0,223	0,217	0,225	0,237	0,233	0,244	0,248	0,235	0,217	0,226	8,59
26	2,3-diclorobifenile (BZ n.5)	12,649	0,663	0,679	0,670	0,682	0,689	0,728	0,731	0,750	0,705	0,657	0,695	4,57
27	Esaclorobenzene	12,67	0,474	0,427	0,434	0,447	0,457	0,476	0,476	0,492	0,456	0,421	0,456	5,21
28	Atraton	13,047	0,176	0,132	0,151	0,163	0,164	0,169	0,188	0,188	0,190	0,176	0,170	10,83
29	Prometone	13,246	0,133	0,137	0,142	0,137	0,146	0,153	0,170	0,168	0,165	0,154	0,150	9,04
30	Simazina	13,246	n.d.	0,103	0,114	0,102	0,112	0,122	0,131	0,130	0,129	0,118	0,118	9,35
31	Atrazina*	13,403	0,196	0,210	0,227	0,208	0,241	0,255	0,270	0,269	0,259	0,240	0,237	11,19
32	beta-lindano	13,388	0,129	0,115	0,131	0,125	0,130	0,138	0,150	0,148	0,140	0,130	0,134	7,94
33	Pentaclorofenolo [†]	13,445	n.d.	0,092	0,094	0,100	0,124	0,136	0,159	0,160	0,160	0,149	0,130	22,10
34	Propazina	13,529	n.d.	0,163	0,173	0,158	0,181	0,184	0,195	0,196	0,187	0,165	0,178	7,90
35	gamma-lindano	13,676	0,122	0,131	0,113	0,126	0,127	0,126	0,135	0,131	0,124	0,116	0,125	5,53
36	Pronamide	13,975	0,229	0,310	0,297	0,300	0,302	0,326	0,355	0,366	0,364	0,340	0,319	12,96

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)										RF medio	%RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Clorotalonil	14,179	Regressione lineare											
38	Fenantrene	14,184	1,134	1,253	1,218	1,175	1,225	1,221	1,278	1,252	1,197	1,119	1,207	4,28
39	Antracene	14,373	1,105	1,103	1,108	1,105	1,160	1,208	1,286	1,264	1,210	1,128	1,168	5,97
40	Terbacil	14,436	n.d.	0,169	0,218	0,177	0,201	0,215	0,249	0,255	0,254	0,240	0,220	14,80
41	Metil paraoxon	14,441	0,133	0,135	0,166	0,155	0,172	0,185	0,222	0,232	0,247	0,233	0,188	22,64
42	delta-lindano	14,62	n.d.	0,119	0,109	0,105	0,122	0,116	0,122	0,121	0,116	0,109	0,115	5,55
43	2,4,5-triclorobifenile (BZ n.29)	15,107	0,308	0,322	0,328	0,319	0,338	0,345	0,361	0,354	0,335	0,314	0,333	5,26
44	Alaclor*	15,867	n.d.	0,183	0,190	0,178	0,181	0,197	0,216	0,215	0,210	0,197	0,196	7,40
45	Simetrina	16,009	n.d.	0,188	0,216	0,211	0,238	0,257	0,293	0,296	0,291	0,274	0,252	15,96
46	Eptacloro	16,072	0,148	0,160	0,153	0,142	0,159	0,170	0,177	0,179	0,173	0,165	0,163	7,70
47	Ametrina	16,156	n.d.	0,147	0,164	0,189	0,178	0,198	0,226	0,225	0,220	0,207	0,195	14,41
48	Prometrina	16,26	n.d.	0,118	0,156	0,156	0,168	0,183	0,204	0,204	0,200	0,187	0,175	16,33
49	Terbutrina	16,669	n.d.	0,129	0,145	0,164	0,187	0,195	0,220	0,221	0,223	0,207	0,188	18,47
50	Bromacil	16,737	0,133	0,181	0,157	0,159	0,189	0,194	0,221	0,227	0,263	0,244	0,197	21,07
51	Dibutilftalato	16,916	1,879	1,609	1,249	1,221	1,295	1,367	1,492	1,491	1,431	1,344	1,438	13,66
52	2,2',4,4'-tetraclorobifenile (BZ n.47)	16,968	0,223	0,238	0,230	0,236	0,250	0,261	0,261	0,262	0,252	0,236	0,245	5,79
53	Metolacior	17,104	0,441	0,534	0,531	0,522	0,551	0,587	0,643	0,639	0,626	0,590	0,566	11,12
54	Clorpirifos	17,194	0,154	0,138	0,143	0,141	0,148	0,155	0,167	0,163	0,158	0,148	0,152	6,22
55	Aldrin	17,235	n.d.	0,131	0,103	0,102	0,106	0,103	0,109	0,104	0,099	0,093	0,099	24,39
56	DCPA	17,324	0,234	0,249	0,243	0,250	0,275	0,270	0,286	0,282	0,271	0,252	0,261	6,74
57	Cianazina	17,351	n.d.	0,030	0,066	0,061	0,067	0,070	0,078	0,077	0,074	0,069	0,063	26,53
58	Triadimefon	17,56	0,369	0,302	0,316	0,308	0,321	0,344	0,374	0,377	0,365	0,343	0,342	8,42
59	Difenamide	17,922	0,499	0,509	0,533	0,519	0,573	0,584	0,650	0,650	0,631	0,589	0,574	10,01
60	MGK-264a ⁺	17,99	n.d.	0,252	0,329	0,316	0,330	0,360	0,381	0,387	0,432	0,404	0,339	20,86
61	MGK-264b ⁺	18,404	0,138	0,132	0,157	0,161	0,171	0,190	0,202	0,206	0,201	0,189	0,175	15,42
62	Epossido di eptacloro	18,499	0,078	0,112	0,092	0,090	0,088	0,091	0,093	0,091	0,089	0,083	0,091	9,79
63	2,2',3',4,6-pentaclorobifenile (BZ n.98)	18,64	0,151	0,178	0,180	0,173	0,185	0,192	0,196	0,194	0,185	0,174	0,181	7,34
64	gamma-clordano	19,28	0,094	0,112	0,130	0,126	0,129	0,143	0,151	0,152	0,146	0,136	0,132	13,86
65	Tetraclorinfos	19,463	0,287	0,217	0,231	0,219	0,226	0,245	0,277	0,282	0,288	0,267	0,254	11,55
66	Butaclor	19,589	0,195	0,188	0,196	0,206	0,219	0,224	0,257	0,261	0,262	0,243	0,225	12,83
67	Pirene	19,6	1,396	1,449	1,384	1,252	1,304	1,305	1,374	1,350	1,291	1,205	1,331	5,51
68	Endosulfan I	19,683	Regressione lineare											
69	alfa-clordano	19,689	0,087	0,104	0,117	0,116	0,123	0,129	0,132	0,129	0,126	0,117	0,118	11,71
70	trans-nonacloro	19,767	0,133	0,145	0,153	0,159	0,159	0,168	0,179	0,177	0,168	0,158	0,160	8,79
71	Napropamide	19,972	0,362	0,368	0,370	0,357	0,377	0,424	0,472	0,476	0,467	0,435	0,411	11,99
72	Triciclazolo	20,181	0,163	0,164	0,213	0,192	0,218	0,241	0,273	0,278	0,272	0,253	0,227	19,30
73	p,p'-DDE	20,433	0,242	0,198	0,218	0,229	0,233	0,239	0,253	0,250	0,242	0,225	0,233	7,03
74	Dieldrin	20,538	0,270	0,215	0,215	0,213	0,217	0,225	0,234	0,227	0,220	0,205	0,224	8,10
75	2,2',4,4',5,6-esaclorobifenile (BZ n.154)	20,601	0,210	0,160	0,194	0,197	0,207	0,211	0,222	0,216	0,206	0,193	0,202	8,76

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)										RF medio	%RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
76	Endrin	21,193	0,059	0,060	0,062	0,047	0,055	0,051	0,060	0,057	0,056	0,053	0,056	8,50
77	Clorobenzilato	21,492	0,259	0,280	0,303	0,289	0,316	0,341	0,375	0,377	0,376	0,354	0,327	13,34
78	Endosulfan II	21,544	n.d.	0,023	0,023	0,024	0,029	0,030	0,033	0,033	0,032	0,030	0,029	14,44
79	4,4'-DDD	21,749	0,366	0,341	0,353	0,355	0,377	0,394	0,432	0,431	0,416	0,390	0,386	8,46
80	Endrin-aldeide	22	0,108	0,055	0,080	0,062	0,065	0,077	0,079	0,079	0,077	0,072	0,076	19,13
81	Norflurazon	22,614	n.d.	0,203	0,189	0,197	0,204	0,226	0,259	0,269	0,272	0,251	0,230	14,38
82	Endosulfan solfato	22,734	Regressione lineare											
83	Benzil butil ftalato	22,818	0,416	0,438	0,453	0,448	0,499	0,536	0,597	0,599	0,597	0,555	0,514	14,06
84	p,p'-DDT	22,918	0,248	0,239	0,264	0,267	0,292	0,321	0,353	0,362	0,360	0,336	0,304	15,75
85	Esazinone	23,054	0,403	0,472	0,484	0,488	0,522	0,563	0,621	0,642	0,626	0,584	0,541	14,63
86	bis(2-etilesil) adipato	23,452	0,455	0,371	0,420	0,497	0,485	0,534	0,611	0,635	0,629	0,588	0,523	17,61
87	2,2',3,3',4,4',6-eptaclorobifenile (BZ n.171)	24,375	0,145	0,156	0,163	0,159	0,160	0,168	0,178	0,176	0,172	0,160	0,164	6,10
88	Benzo[a]antracene	24,401	1,510	1,301	1,219	1,146	1,125	1,184	1,238	1,246	1,212	1,127	1,231	9,19
89	Crisene	24,522	1,162	1,218	1,181	1,094	1,139	1,200	1,249	1,249	1,189	1,106	1,179	4,59
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-ottaclorobifenile (BZ n.200)	24,538	n.d.	0,243	0,236	0,258	0,239	0,252	0,257	0,254	0,243	0,225	0,245	4,47
91	Metossicloro	24,658	0,537	0,535	0,525	0,528	0,610	0,655	0,727	0,757	0,760	0,706	0,634	15,63
92	bis(2-etilesil) ftalato	25,334	1,035	0,817	0,706	0,697	0,732	0,817	0,910	0,959	0,955	0,890	0,852	13,71
93	Fenarimol	26,309	0,159	0,154	0,166	0,153	0,172	0,189	0,212	0,225	0,222	0,208	0,186	15,50
94	cis-permetrina	27,405	0,278	0,242	0,269	0,267	0,286	0,312	0,360	0,379	0,389	0,361	0,314	17,01
95	trans-permetrina	27,625	0,606	0,593	0,562	0,599	0,678	0,756	0,855	0,901	0,904	0,840	0,729	18,84
96	Benzo[b]fluorantene	28,322	1,138	1,080	1,032	1,095	1,121	1,210	1,301	1,327	1,276	1,198	1,178	8,55
97	Benzo[k]fluorantene	28,422	0,986	1,110	1,135	1,089	1,178	1,262	1,339	1,243	1,296	1,208	1,185	9,04
98	Benzo[a]pirene	29,376	1,009	1,055	0,932	1,031	1,096	1,156	1,224	1,263	1,227	1,157	1,115	9,73
99	Fluridone	29,643	n.d.	0,451	0,554	0,490	0,582	0,661	0,794	0,861	0,819	0,745	0,662	22,69
100	Indeno[1,2,3-cd]pirene	32,799	1,126	1,060	1,142	1,035	1,146	1,239	1,331	1,386	1,334	1,233	1,203	10,02
101	Dibenzo[a,h]antracene	32,935	0,993	1,078	1,041	1,119	1,189	1,299	1,375	1,442	1,362	1,262	1,216	12,76
102	Benzo[ghi]perilene	33,496	1,226	1,197	1,249	1,208	1,253	1,363	1,432	1,497	1,381	1,253	1,306	7,98

* Livelli di concentrazione di atrazina e alaclor: 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0, 5,07, 10, 20 e 30,67 ng/μL.

† Livelli di concentrazione del pentaclorofenolo: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 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, 5,0 e 7,67 ng/μL.

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

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)									
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)
37	Clorotalonil	14,179	n.d.	0,039	0,117	0,193	0,495	1,017	2,710	4,948	10,513	14,648
		$y = 0,053290x - 0,001789$; pesato 1/x; $R^2 = 0,9978$										
68	Endosulfan I	19,683	n.d.	0,054	0,106	0,193	0,537	1,066	2,747	5,250	10,149	14,584
		$y = 0,007419x - 7,778928 \times 10^{-5}$; pesato 1/x; $R^2 = 0,9977$										
82	Endosulfan solfato	22,734	0,022	0,037	0,110	0,186	0,518	1,035	2,661	5,258	10,254	14,621
		$y = 0,013198x - 2,280692 \times 10^{-4}$; pesato 1/x; $R^2 = 0,9981$										

Tabella A3. Tempi di ritenzione, fattori di risposta, fattore di risposta medio e RSD% per i composti surrogati, le cui concentrazioni sono state mantenute a 5 ng/μL, mentre i composti target erano compresi tra 0,02 e 15 ng/μL.

N.	Surrogati	RT (min)	Livello di concentrazione (ng/μL)										RF medio	%RSD
			1 (5)	2 (5)	3 (5)	4 (5)	5 (5)	6 (5)	7 (5)	8 (5)	9 (5)	10 (5)		
S1	1,3-dimetil-2-nitrobenzene	6,086	0,291	0,300	0,289	0,294	0,292	0,291	0,301	0,294	0,299	0,293	0,294	1,47
S2	Pirene-d ₁₀	19,537	1,106	1,112	1,115	1,101	1,107	1,113	1,111	1,113	1,109	1,120	1,111	0,49
S3	Trifenil fosfato	23,515	0,258	0,251	0,246	0,242	0,271	0,266	0,263	0,247	0,269	0,271	0,258	4,29
S4	Perilene-d ₁₂	29,586	1,024	1,029	1,002	1,021	1,022	1,069	1,039	1,050	1,068	1,077	1,040	2,39

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 14 febbraio 2019
5994-06461TE

