

Analisi di composti organici semi volatili con il liner con frit sinterizzato Agilent mediante gascromatografia/spettrometria di massa

Autore

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

La gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS) è fondamentale per l'analisi di composti organici semivolatili in matrici ambientali. A seconda della complessità della matrice, dato che alcune matrici ambientali come nel caso di matrici di terreno o di acque reflue contengono molti composti non volatili, la scelta del liner è essenziale per una maggiore durata del sistema GC/MS e per ridurre il fermo macchina. Il liner con frit sinterizzato Agilent garantisce una maggiore durata del sistema GC/MS prima di eseguire la manutenzione dell'iniettore, oltre che una riproducibilità eccellente.

Introduzione

Il sistema GC/MS è considerato la tecnica analitica di prima scelta per l'analisi di composti organici semivolatili (SVOC).¹ Gli enti normativi governativi hanno stabilito metodi e criteri prestazionali per la misura degli SVOC identificati come inquinanti nelle matrici ambientali e industriali. Per esempio, il metodo 8270 (versioni 8270D e 8270E) dell'Environmental Protection Agency statunitense (U.S. EPA) include un elenco di oltre 200 composti analizzabili mediante GC/MS da estratti di rifiuti solidi, terreno, aria e acqua.^{2,3} 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.

Il liner per iniettore costituisce un importante prodotto di consumo per i sistemi GC/MS. Per mantenere pulito e inerte il sistema GC/MS, si deve iniziare dall'iniettore, in particolare dal liner per iniettore. L'uso di liner deattivati garantisce un buon punto di partenza per prevenire la degradazione dei picchi nell'iniettore. La scelta di un liner con impaccamento deattivato fornisce un'ampia area superficiale per una migliore vaporizzazione e una barriera per proteggere la colonna per GC e la sorgente MS da matrici complesse e non volatili come il terreno. Generalmente l'impaccamento è costituito da lana di vetro; tuttavia, la lana di vetro potrebbe reintrodurre siti attivi durante il ciclo di vita del liner, portando a una ridotta risposta dei picchi o alla degradazione dei composti sensibili, come il 4,4'-DDT. Un liner con frit sinterizzato offre lo stesso spazio di vaporizzazione e la stessa protezione da matrici complesse non volatili dei liner con lana di vetro, ma non è soggetto a possibili perdite di risposta dei picchi causate dalla rottura della lana.

La presente nota applicativa dimostra come il liner con frit sinterizzato sia in grado di prolungare il ciclo di vita del liner prima della sostituzione e conservi una riproducibilità eccellente per molteplici cambi di liner. In questo modo, è possibile usare la stessa curva di calibrazione per molteplici sostituzioni di liner e tagli di colonna.

Condizioni sperimentali

Un insieme di soluzioni madri di standard, contenente 97 composti target e surrogati, è stato selezionato per fornire una miscela rappresentativa di composti acidi, basici e neutri, oltre che includere diverse classi di composti, dai nitrofenoli agli IPA. Una miscela di standard interni di sei IPA deuterati è stata impiegata per il recupero e la calibrazione. Le soluzioni madri degli standard sono state combinate e diluite in diclorometano per preparare una soluzione standard di lavoro ad 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. I numeri sono stati assegnati per ridurre la complessità dei grafici.

Lo standard di tuning contenente una miscela di benzidina, pentaclorofenolo, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT) e decafluorotrifetilfosfina (DFTPP) a una concentrazione di 25 µg/mL è stato utilizzato per ottenere le impostazioni di tuning e di calibrazione della massa.

Una miscela composita di terreni estratti con diclorometano per l'analisi secondo il metodo 8270, un residuo di matrice rappresentativa che si riscontra tipicamente nei laboratori, è stata ottenuta da ESC Lab Sciences.

Tabella 1. Composti target, surrogati e standard interni.

N.	Composto
1	N-nitrosodimetilammina
2	2-picolina
3	Acido metansolfonico, metilestere
4	2-fluorofenolo (surrogato)
5	Acido metansolfonico, etil estere
6	Fenolo-d ₅ (surrogato)
7	Fenolo
8	Anilina
9	Bis(2-cloroetil) etere
10	2-clorofenolo
11	1,3-diclorobenzene
12	1,4-diclorobenzene
13	Alcool benzilico
14	1,2-diclorobenzene
15	2-metilfenolo (o-cresolo)
16	Bis(2-cloro-1-metiletil) etere
17	Acetofenone
18	p-cresolo
19	N-Nitroso-di-n-propilammina
20	Esacloretano
21	Nitrobenzene-D ₅ (surrogato)
22	Nitrobenzene
23	1-nitrosopiperidina
24	Isoforone
25	2-nitrofenolo
26	2,4-dimetilfenolo
27	Bis(2-cloroetossi)-metano
28	Acido benzoico
29	2,4-diclorofenolo
30	1,2,4-triclorobenzene
31	Naftalene
32	2,6-diclorofenolo
33	m-cloroanilina
34	Esaclorobutadiene
35	N-nitroso butilammina
36	4-cloro-3-metil-fenolo
37	2-metilnaftalene
38	Esaclociclopentadiene
39	1,2,4,5-tetraclorobenzene

N.	Composto
40	2,4,6-triclorofenolo
41	2,4,5-triclorofenolo
42	2-fluorodifenile (surrogato)
43	1-cloronaftalene
44	2-cloronaftalene
45	o-nitroanilina
46	Dimetilftalato
47	2,6-dinitrotoluene
48	Acenaftilene
49	m-nitroanilina
50	Acenaftene
51	2,4-dinitrofenolo
52	4-nitrofenolo
53	Pentaclorobenzene
54	2,4-dinitrotoluene
55	Dibenzofurano
56	1-naftalenammina
57	2,3,4,6-tetraclorofenolo
58	2-naftalenammina
59	Dietilftalato
60	Fluorene
61	4-clorofenil-fenil etere
62	p-nitroanilina
63	2-metil-4,6-dinitrofenolo
64	Difenilammina
65	Azobenzene
66	2,4,6-tribromofenolo (surrogato)
67	Fenacetina
68	4-bromofenil fenil etere
69	Esaclorobenzene
70	Pentaclorofenolo
71	4-amminodifenile
72	Pentacloronitrobenzene
73	Pronamide
74	Fenantrene
75	Antracene
76	Dibutilftalato
77	Fluorantene
78	Benzydina
79	Pirene

N.	Composto
80	p-terfenile-d ₁₄ (surrogato)
81	p-dimetilamminoazobenzene
82	Benzil butil ftalato
83	3,3'-diclorobenzidina
84	Benzo[a]antracene
85	Crisene
86	Bis(2-etilesil)ftalato
87	Di-n-ottilftalato
88	Benzo[b]fluorantene
89	7,12-dimetilbenzo[a]antracene
90	Benzo[k]fluorantene
91	Benzo[a]pirene
92	3-metilcolantrene
93	Dibenzo[a,j]acridina
94	Indeno[1,2,3-cd]pirene
95	Dibenzo[a,h]antracene
96	Benzo[ghi]perilene
97	1,4-diclorobenzene-d ₄ (standard interno)
98	Naftalene-d ₈ (standard interno)
99	Acenaftalene-d ₁₀ (standard interno)
100	Fenantrene-d ₁₀ (standard interno)
101	Crisene-d ₁₂ (standard interno)
102	Perilene-d ₁₂ (standard interno)

Metodi strumentali

Il sistema GC Agilent 7890B è stato configurato con un percorso del flusso a singolo canale per l'interfacciamento con un sistema MS con sorgente ionica EI inerte e con una colonna DB-8270D Ultra Inert da 30 m. In precedenti lavori sul metodo EPA 8270 sono stati condotti dei test con una drawout plate da 9 mm.⁴ Sulla base dei lavori precedenti, il presente studio si è incentrato sulla drawout plate da 9 mm. La Tabella 2 riassume la strumentazione e i prodotti di consumo per GC/MS utilizzati. I parametri dei metodi GC e MSD (Tabella 3) sono stati ottimizzati per fornire un metodo di circa 24 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. Per testare il metodo EPA 8270 è stato utilizzato il liner Agilent Ultra Inert splitless single-taper con frit (Figura 1).

Strumentazione

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

Parametro	Valore
GC	GC Agilent 7890
MS	MSD Agilent 5977 con sorgente EI inerte
Drawout Plate	9 mm (codice G3870-20449)
Siringa	Agilent, Blue Line, 10 µL, siringa con ago conico, pistone con punta in PTFE (codice G4513-80203)
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 frit (codice 5190-5112)
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 Agilent A-Line certificati ambrati (chiusura a vite), 100/conf. (codice 5190-9590)
Inserti per vial	Inserti deattivati 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)

Condizioni strumentali

Tabella 3. Condizioni strumentali di GC e MSD.

Parametro	Valore
Volume di iniezione	1 µL
Iniettore	Split/splitless 280 °C; Splitless pulsato 30 psi fino a 0,6 minuti; Spurgo 50 mL/min a 0,6 minuti; Spurgo del setto a modalità di flusso variabile 3 mL/min
Programmata di temperatura della colonna	40 °C (isoterma per 0,5 minuti), 10 °C/min fino a 100 °C, 25 °C/min fino a 260 °C, 5 °C/min fino a 280 °C, 15 °C/min fino a 320 °C (isoterma per 2 minuti)
Gas di trasporto e velocità di flusso	Elio a 1,30 mL/min, flusso costante
Temperatura della transfer line	320 °C
Temperatura della sorgente ionica	300 °C
Temperatura del quadrupolo	150 °C
Scansione	da 35 a 500 m/z
Gain Factor	0,4
Soglia	0
A/D samples	4



Figura 1. Liner Ultra Inert splitless single taper con frit sinterizzato.

Risultati e discussione

Secondo il metodo 8270, il sistema GC/MS deve superare dei test selezionati mirati a determinare l'idoneità per l'analisi quantitativa prima di poter analizzare i campioni, soprattutto quando i dati sono utilizzati per report normativi. Nei test di idoneità è incluso quello dello standard di tuning del DFTPP, che contiene DFTPP, 4,4'-DDT, pentaclorofenolo e benzidina per la convalida del tune del sistema MSD e dell'inertza del percorso del flusso. Il DFTPP è utilizzato per controllare la capacità di ionizzazione e di rivelazione dello spettrometro di massa. La degradazione, o l'assenza di degradazione, del 4,4'-DDT a 4,4'-DDE e 4,4'-DDD viene usata per testare l'inertza del percorso del flusso. I composti benzidina e pentaclorofenolo sono inoltre usati per verificare l'inertza del sistema: lo scodamento dei picchi della benzidina indica attività basica, mentre l'attività acida è identificata dallo scodamento dei picchi del pentaclorofenolo. Se i criteri prestazionali del metodo 8270 non sono soddisfatti, il sistema non è idoneo per l'analisi ed è necessario eseguire la manutenzione.

La Figura 2 mostra un cromatogramma dello standard di tuning a 25 µg/mL. Il metodo 8270 suggerisce una concentrazione di 50 µg/mL; è tuttavia consentito l'uso di una concentrazione più bassa per tener conto di strumenti con maggiore sensibilità. Nel presente studio, è stato scelto il valore di 25 µg/mL per non sovraccaricare la colonna e per non introdurre un errore sistematico nelle misure di simmetria dei picchi. La Tabella 4 elenca i rapporti ionici misurati per il DFTPP insieme ai rapporti e agli intervalli specificati per il metodo 8270D. Nel metodo 8270E, il numero di ioni riportati è stato cambiato per renderlo uguale a quello degli ioni del metodo EPA 525, costituito da un insieme di ioni più piccolo. Sono mostrati nella Tabella 4.³ Tutti i rapporti misurati rientrano ampiamente nei limiti richiesti. Il fattore di scodamento (TF, *tailing factor*) è stato usato per

controllare l'attività acida/basica del sistema con i composti pentaclorofenolo e benzidina. In base ai requisiti del metodo, il valore di TF misurato al 10% dell'altezza del picco per lo ione di quantificazione estratto non deve essere maggiore di 2,0. Il valore di TF per il pentaclorofenolo era 1,0 e per la benzidina 0,9, ampiamente nei limiti richiesti.

La percentuale di degradazione del 4,4'-DDT è stata utilizzata per determinare l'inertza del sistema. La somma combinata dell'area degli ioni estratti per 4,4'-DDD e 4,4'-DDE non deve superare il 20% dell'area del 4,4'-DDT per superare i test di idoneità del sistema. La degradazione percentuale è stata misurata a 0,9% all'avvio iniziale del sistema con il liner con frit sinterizzato.

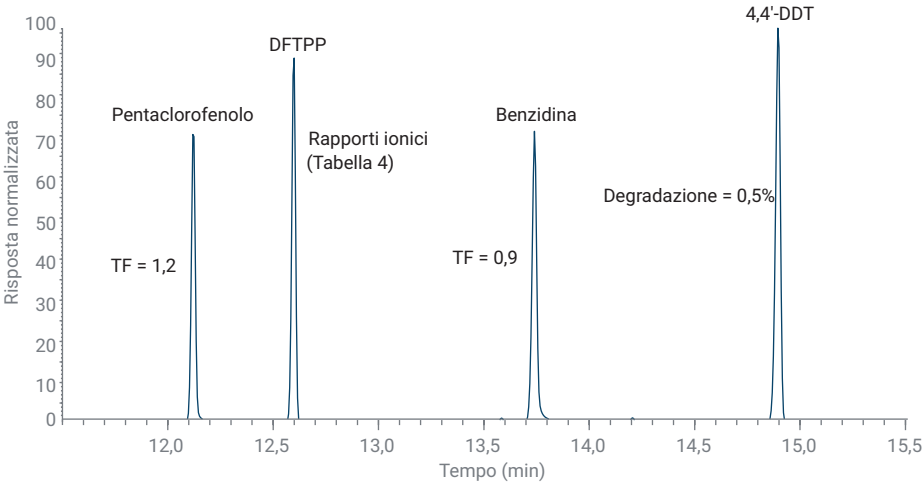


Figura 2. Cromatogramma ionico totale della miscela di tuning del DFTPP secondo il metodo 8270 con liner Agilent Ultra Inert con frit sinterizzato e un sistema GC Agilent 7890 abbinato a MSD 5977.

Tabella 4. Controllo del tuning del DFTPP.

Massa target	Massa di riferimento	Limite inferiore %	Limite superiore %	Abbondanza relativa %	Superato/Fallito
51	198	10	80	27,4	Superato
68	69	0	2	1,7	Superato
70	69	0	2	0,5	Superato
127	442	40	60	41,0	Superato
197	442	0	1	0,7	Superato
198	442	50	100	74,7	Superato
199	198	5	9	6,8	Superato
275	442	10	30	28,8	Superato
365	198	1	100	4,1	Superato
441	442	1	100	84,9	Superato
442	442	100	100	100	Superato
443	442	17	23	19,4	Superato

In aggiunta, per verificare l'inerzia del sistema e il tune del sistema MSD, secondo il metodo 8270 deve essere dimostrata la risoluzione cromatografica per le coppie di isomeri strutturali che eluiscono molto vicini, come il benzo[b]fluorantene e il benzo[k]fluorantene. Se si riportano tali isomeri, la valle tra i due isomeri strutturali non può essere maggiore del 50% dell'altezza massima media degli isomeri.

Il benzo[b]fluorantene e il benzo[k]fluorantene sono generalmente scelti per misurare la capacità del sistema e dei parametri del metodo di risolvere gli isomeri. Sono stati identificati altri isomeri strutturali che eluiscono molto vicini, verificando la risoluzione in particolare per le coppie di benzo[a]antracene e crisene, fenantrene e antracene, e 1-naftalenammina e 2-naftalenammina. La Figura 3A mostra la risoluzione ottenuta per il benzo[b]

fluorantene e benzo[k]fluorantene, in cui la valle è minore del 25% dell'altezza media, soddisfacendo così i criteri di risoluzione. Nelle Figure 3B-D sono riportate le separazioni delle altre coppie di isomeri, tutte risolte alla linea di base o vicino alla linea di base. Una volta superati i test di idoneità del sistema, si possono acquisire i dati di calibrazione. La Figura 4 illustra la separazione dei composti target, dei surrogati e degli ISTD per il metodo da 24 minuti.

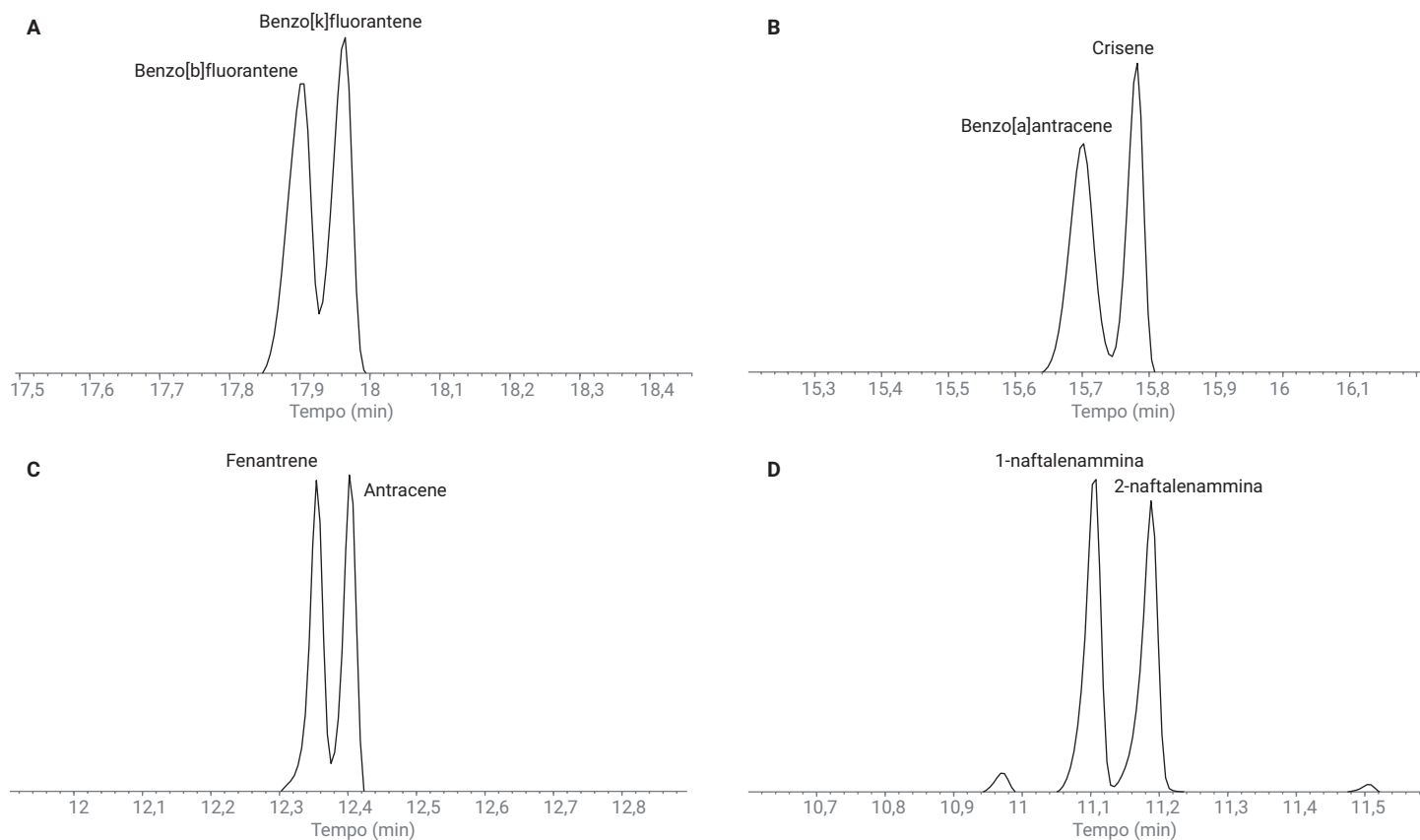


Figura 3. Cromatogrammi ionici estratti per le coppie di isomeri: (A) benzo[b]fluorantene e benzo[k]fluorantene, 252 m/z ; (B) benzo[a]antracene e crisene, 228 m/z ; (C) fenantrene e antracene, 178 m/z e (D) 1-naftalenammina e 2-naftalenammina, 143 m/z .

Requisiti di calibrazione

La calibrazione rappresenta forse il requisito più problematico da soddisfare e mantenere secondo il metodo 8270. L'elenco dei composti target include una gamma di molecole acide, basiche e neutre appartenenti a diverse classi di analiti. La Figura 4 mostra il cromatogramma dell'intera miscela. Il tipo di calibrazione e l'intervallo di calibrazione per un analita selezionato dipendono dalla sensibilità dello strumento GC/MS e dalla natura del composto. Alcuni composti sono più sensibili all'attività superficiale, alla temperatura e all'efficienza della rivelazione: esistono così diversi metodi di calibrazione che sono impiegati e accettati per la quantificazione. La calibrazione più semplice e più ampiamente applicata si basa sul fattore di risposta medio. Secondo il metodo, occorre valutare un minimo di cinque livelli di standard e la deviazione standard relativa (RSD) dei fattori di risposta deve essere compresa nel $\pm 20\%$. La Figura 5 mostra la RSD percentuale ottenuta per 93 dei 97 composti nell'intervallo compreso tra 0,1 e 100 $\mu\text{g/mL}$ usando 13 livelli di calibrazione. Il valore medio della RSD per i 93 composti è 10,25%.

Alcuni composti attivi o labili tendono ad avere fattori di risposta che variano in funzione della concentrazione, in particolare i composti del dinitrofenolo. Per questi analiti, il metodo 8270 consente di ottenere la calibrazione mediante il curve-fitting. Il metodo stabilisce che il coefficiente di correlazione (R) deve essere maggiore di 0,99 e il valore di concentrazione calcolato per il più basso livello su standard deve essere compreso nel $\pm 20\%$ della concentrazione effettiva. La Tabella 5 riporta i risultati di calibrazione

per i restanti quattro dei 97 composti, ottenuti utilizzando il metodo della regressione lineare dei minimi quadrati ponderati con peso $1/x$. In tutti i casi, i criteri di calibrazione specificati sono stati soddisfatti; gli intervalli di calibrazione sono stati scelti per ottenere il più ampio range dinamico e per rispettare i criteri con un modello lineare. La deviazione percentuale sarebbe stata più bassa se l'intervallo dinamico fosse stato più ristretto o se fosse stato usato un modello di calibrazione di ordine superiore.

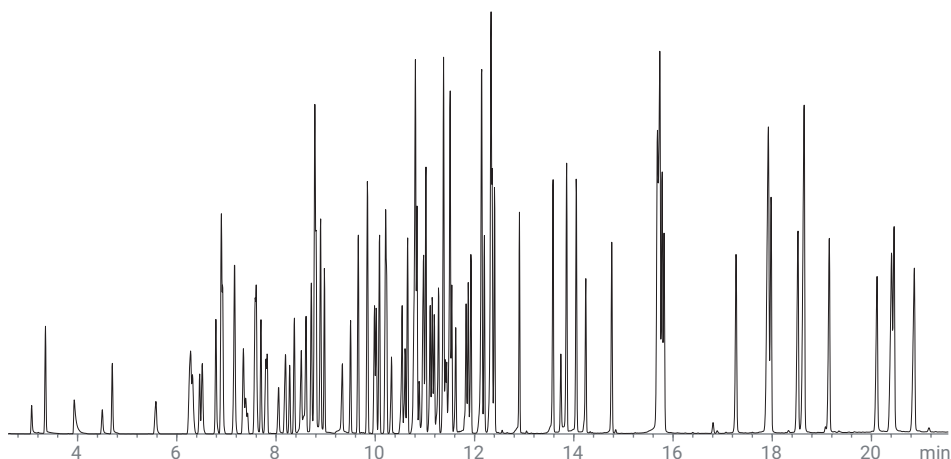


Figura 4. Cromatogramma ionico totale che mostra la separazione dei composti target e dei surrogati (10 ng/ μL sia per i composti target che per i surrogati) e degli standard interni (40 ng/ μL).

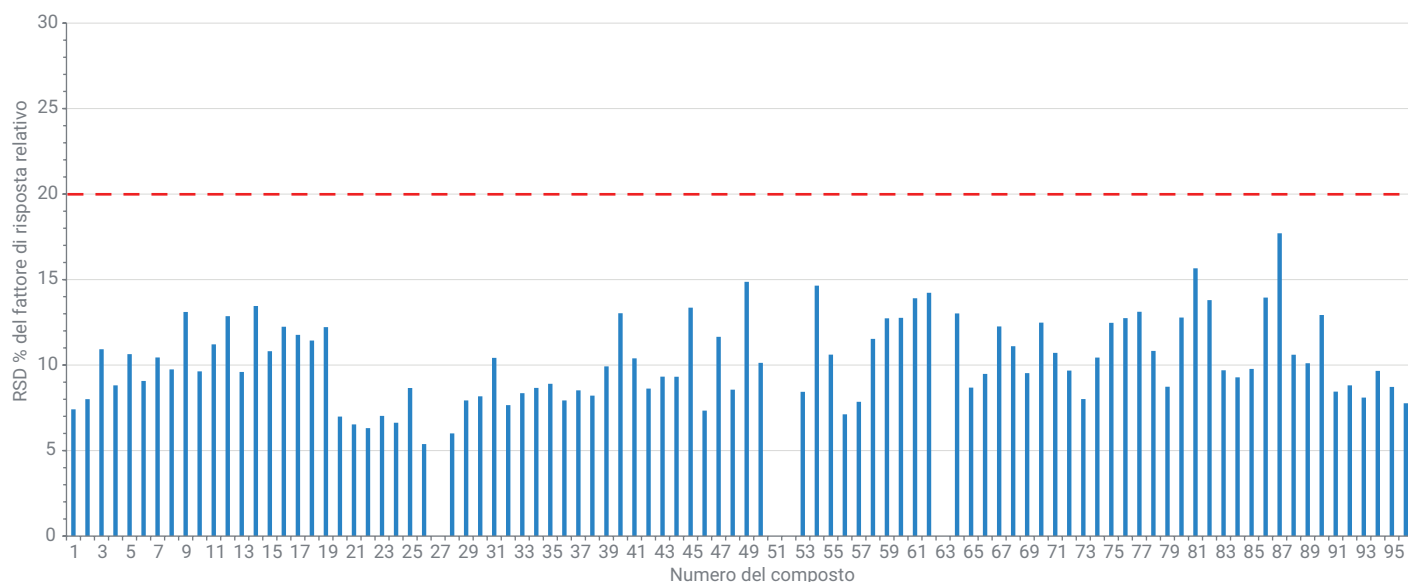


Figura 5. RSD percentuale del fattore di risposta medio per la calibrazione da 0,1 fino a 100 $\mu\text{g/mL}$. Il limite del metodo 8270E per la RSD % del fattore di risposta è indicato con la linea tratteggiata rossa. Per informazioni dettagliate sul fattore di risposta consultare l'Appendice.

Studio in matrice e ripetibilità con il liner con frit sinterizzato

Per comprendere la durata del liner con frit sinterizzato, è stato effettuato un ciclo iterativo di iniezioni in matrice e di verifiche delle prestazioni. Tipicamente, i laboratori per analisi ambientali eseguono a intervalli regolari una manutenzione preventiva, tra cui la sostituzione del liner o il taglio della colonna per preservare nel tempo l'idoneità del sistema e l'integrità della calibrazione, prevenendo la contaminazione della colonna e della sorgente. Similmente, in questo studio è stata adottata una strategia in cui campioni in matrice venivano iniettati fino a quando la calibrazione o i test di idoneità del sistema fallivano; si ritornava quindi a una prestazione accettabile mediante una manutenzione correttiva, come la sostituzione del liner.

Lo studio è stato condotto effettuando la verifica delle prestazioni ogni 10 iniezioni in matrice, che comportava tre misurazioni relative alle specifiche del metodo 8270E, come descritto di seguito:

- **QC:** rapporti corretti per il tuning del DFTPP, fattori di scodamento per pentaclorofenolo e benzidina inferiori a 2,0 e degradazione percentuale del 4,4'-DDT inferiore al 20%
- **CCV:** La deriva della calibrazione in corrispondenza del livello intermedio compresa nel $\pm 20\%$ per più del 10% dei composti target
- **ISTD:** verifica che la deriva dell'area del picco dello standard interno sia compresa in un fattore di 2

Precedentemente alla prima serie di iniezioni in matrice, il sistema e il liner con frit sono stati testati per l'idoneità del sistema, come discusso nella sezione precedente, e calibrati usando i composti della Tabella 1 e i parametri del metodo 8270D elencati in Tabella 2.

Tabella 5. Risultati della calibrazione con il metodo della regressione dei minimi quadrati ponderati.

Composto n.	Composto	R ²	Intervallo di calibrazione (µg/mL)	Differenza percentuale dello standard di livello più basso (è richiesto $\pm 30\%$)
27	Acido benzoico	0,9983	da 0,5 a 100	20,0
51	2,4-dinitrofenolo	0,9989	da 0,5 a 100	8,0
52	4-nitrofenolo	0,9958	da 0,2 a 100	-5,0
63	2-metil-4,6-dinitrofenolo	0,9964	da 0,5 a 100	-14,0

Risultati dello studio

Risultati del QC

Dieci liner sono stati testati durante lo studio per un totale di 260 iniezioni in matrice e 370 iniezioni complessive, compresi i bianchi solventi e i controlli di QC. Nella sequenza, i controlli di QC e CCV sono stati eseguiti prima di ogni iniezione in matrice. I controlli di QC e CCV sono inoltre stati completati ogni 10 iniezioni di campione in matrice; tutte le sequenze sono state preparate in lotti di 20 iniezioni in matrice, per una maggiore efficienza. Dopo ogni sequenza di 20 iniezioni in matrice, sono stati esaminati i risultati di QC e CCV. Se i controlli venivano superati, veniva immessa una nuova sequenza di 20 cicli in matrice, finché i controlli di QC e/o CCV fallivano. Quando la degradazione percentuale del DDT superava il 20%, il liner e il setto venivano sostituiti e l'iniettore e il turn-top velocemente puliti con bastoncini imbevuti con diclorometano. Il sistema veniva quindi testato di nuovo con i controlli di QC e CCV. Dopo ogni sostituzione del liner, la degradazione percentuale scendeva al di sotto del 20% con una degradazione media dello 0,9%, dove il valore massimo di degradazione iniziale era pari a 1,7% e quello minimo pari a 0,4%. In media, venivano completate 23 iniezioni in

matrice prima di raggiungere o superare il limite di degradazione percentuale per il DDT (20%) per i liner con frit sinterizzato. L'accumulo di residui nel liner è probabilmente la causa di degradazione del 4,4'-DDT, in quanto la sostituzione del liner ha riportato la degradazione a valori ben al di sotto del limite del 20% (Figura 6). I tagli della colonna sono indicati nel grafico e generalmente venivano eseguiti dopo tre gruppi di dati per il liner con frit.

Il campione del QC includono anche pentaclorofenolo e benzidina per monitorare i fattori di scodamento. La Figura 7 mostra i fattori di scodamento per pentaclorofenolo e benzidina, misurati dopo l'installazione di un liner e ogni gruppo di 10 iniezioni in matrice. Tra 50 e 80 iniezioni in matrice, il fattore di scodamento del pentaclorofenolo è aumentato da 1,1 a 1,6, più vicino al limite di 2,0. Una volta che la colonna è stata tagliata, e installato un nuovo liner, il fattore di scodamento è ritornato a 1,0. La colonna è stata tagliata dopo che il fattore di scodamento per il pentaclorofenolo è aumentato, in corrispondenza delle iniezioni in matrice da 220 a 240. Il fattore di scodamento è sceso a 0,8 dopo la sostituzione del liner e il taglio della colonna. In media, il fattore di scodamento per il pentaclorofenolo era pari a 1,06 e quello per la benzidina 0,94.

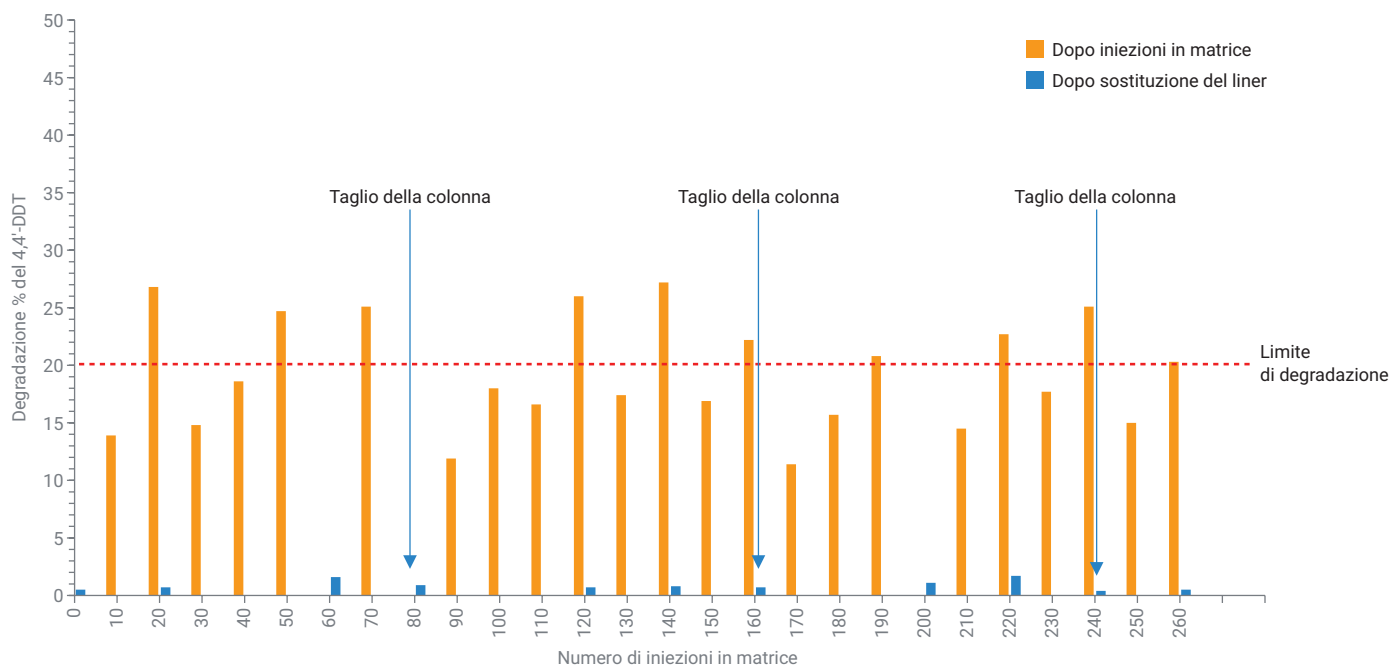


Figura 6. Degradazione e recupero del 4,4'-DDT dopo la sostituzione del liner (blu) e dopo l'iniezione in matrice (arancione). Il limite di degradazione del metodo 8270E è indicato con la linea tratteggiata rossa. I tagli della colonna sono indicati con una freccia in corrispondenza del relativo numero di iniezioni in matrice.

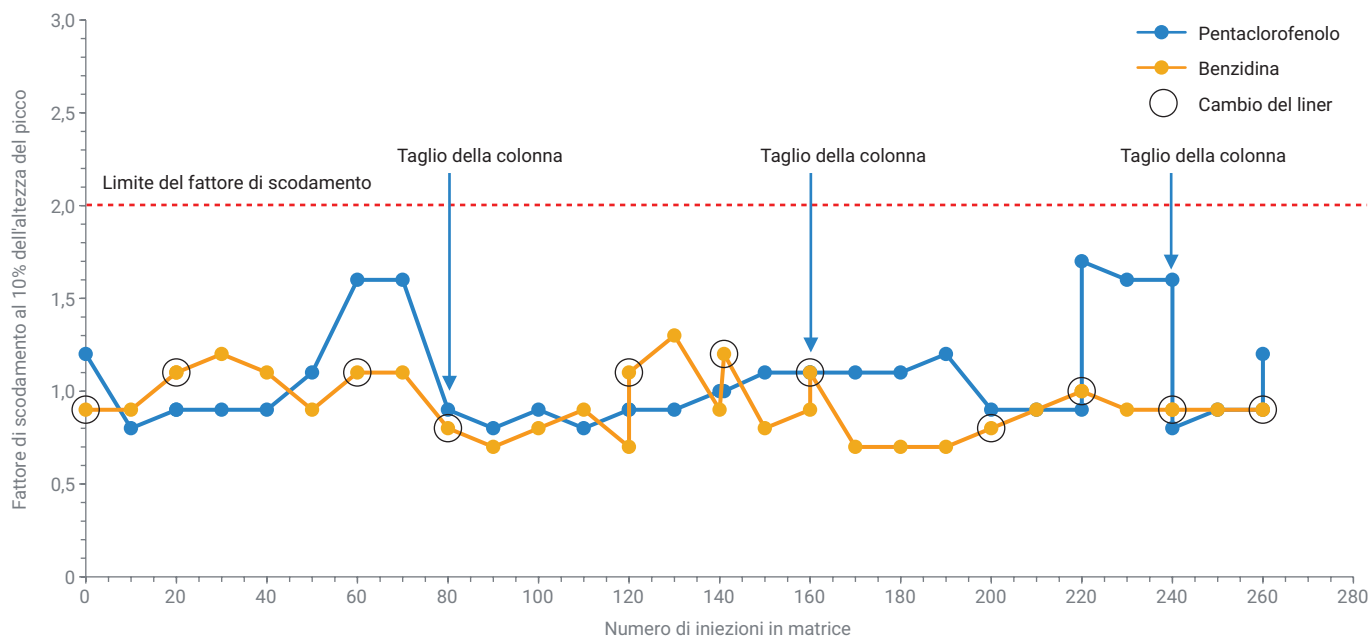


Figura 7. Misurazioni del fattore di scodamento di pentaclorofenolo (blu) e benzidina (arancione) dopo la sostituzione del liner e i tagli della colonna. Il limite per il fattore di scodamento del metodo 8270E è indicato con la linea tratteggiata rossa. Ciascun cambio di liner è indicato con un cerchio vuoto nero posto sopra la misura del fattore di scodamento della benzidina per una visualizzazione semplificata del cambio del liner lungo il numero di iniezioni in matrice. I tagli della colonna sono indicati con una freccia in corrispondenza del numero di iniezioni in matrice.

Risultati del CCV

Secondo il metodo 8270, la calibrazione deve essere verificata ogni 12 ore, mediante iniezione di uno standard, in corrispondenza del livello intermedio della curva di calibrazione. Affinché la curva possa essere validata, la concentrazione calcolata deve essere compresa nel $\pm 20\%$ della concentrazione effettiva. Se più del 20% dei composti non supera la verifica di calibrazione, il sistema è ritenuto non idoneo e occorre intraprendere azioni correttive. Nel presente studio, il limite per intraprendere l'azione correttiva è stato abbassato a un tasso di insuccesso del 10% per 96 composti target e surrogati, o per più di nove composti che non rientravano nei limiti del $\pm 20\%$. La Figura 8 illustra i risultati del CCV, in cui l'insuccesso

del CCV non è stato ottenuto né prima né allo stesso numero di iniezioni in corrispondenza del quale il limite di degradazione % per il DDT è stato superato. Per il liner 2, nove composti non sono rientrati nella specifica del metodo dopo 30 iniezioni in matrice, vicino al limite dello studio. La Tabella 3 in Appendice elenca i composti che non rientravano nei limiti del CCV dopo l'installazione del liner e quando ciascun liner raggiungeva o superava il limite del 20% di degradazione % del DDT. Dopo la sostituzione del liner, il numero di composti che non superavano la calibrazione scendeva o rimaneva al di sotto del limite di studio del 10%. Si noti che nella maggior parte dei casi, la sostituzione del liner abbassava il numero di composti che

non superavano la calibrazione, fatta eccezione per la sostituzione del liner dopo più di 200 iniezioni in matrice. Per questi ultimi liner e iniezioni in matrice, i tassi di insuccesso sono comunque ben al di sotto del limite di studio del 10%; i tassi tuttavia potrebbero essere maggiori dei valori precedenti a causa della migrazione della matrice nella colonna. La sostituzione della colonna ha abbassato il tasso di insuccesso del CCV a due composti, il 4-amminodifenile e la benzidina. Entrambi i composti hanno mostrato risposte maggiori rispetto alla calibrazione iniziale, indicando che la causa degli insuccessi del CCV interessava unicamente la colonna e non il percorso del flusso o la sorgente ionica.

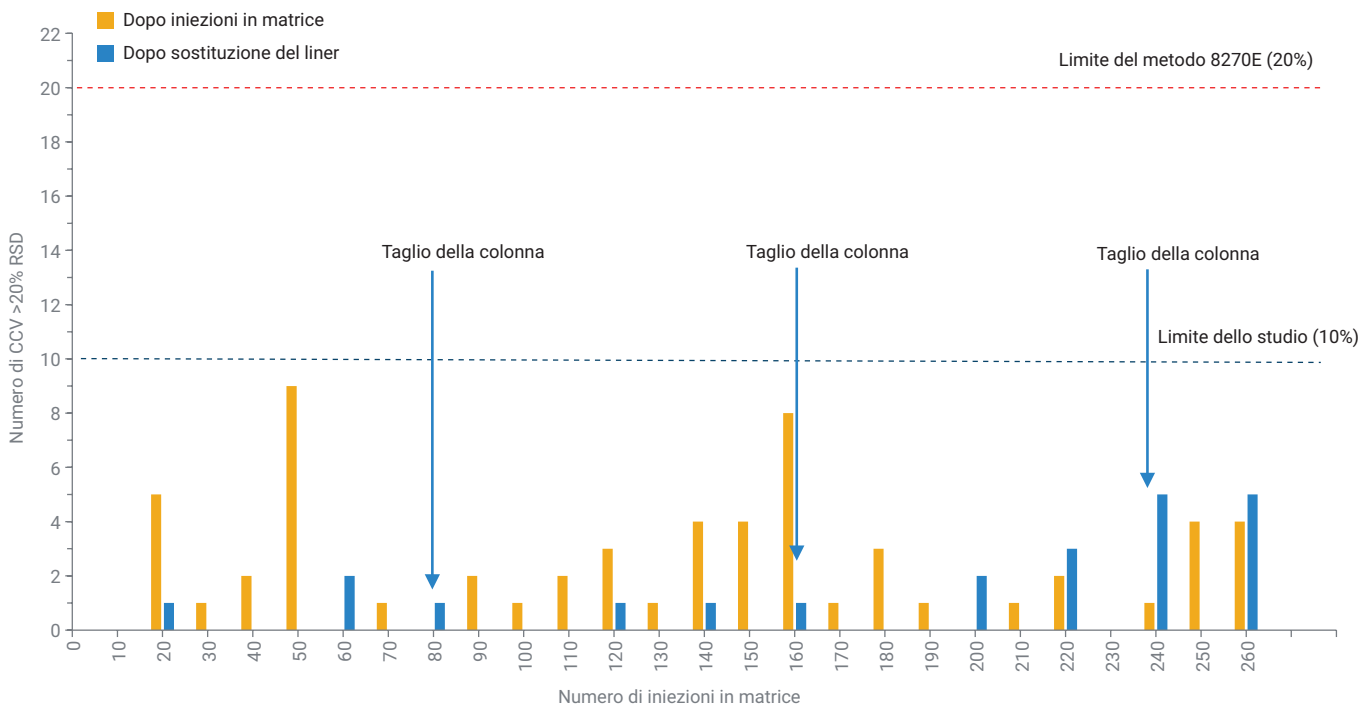


Figura 8. Numero di controlli del CCV non superati dopo la sostituzione del liner (blu) e dopo iniezioni in matrice (arancione). Il limite del metodo 8270E è indicato con una linea tratteggiata rossa, mentre il limite dello studio con una linea tratteggiata blu. I tagli della colonna sono indicati con una freccia in corrispondenza del

Risultati dell'ISTD

Secondo il metodo 8270 la variabilità dell'area degli standard interni non deve superare il fattore 2 (da 50% a 200%) quando le aree sono normalizzate. Se questo fattore dell'area di calibrazione viene superato, il sistema è ritenuto non idoneo per l'analisi e occorre intraprendere azioni correttive. Tipicamente, la perdita di risposta per gli standard interni è correlata alla

contaminazione della sorgente ionica. La Figura 9 mostra l'area normalizzata degli standard interni su 260 iniezioni. In tutto lo studio, l'area degli standard interni è rimasta entro l'intervallo specificato. Per il liner 2 (iniezioni in matrice da 20 a 50), si è osservato un costante aumento a 1,25 dell'area normalizzata dell'ISTD durante le 30 iniezioni in matrice; dopo questo punto la degradazione percentuale del DDT ha superato il 20%

(Figura 6) e nove composti hanno fallito il controllo del CCV (Figura 8 e Tabella A3 in Appendice). All'installazione di un nuovo liner, l'area normalizzata è scesa leggermente, rimanendo però entro i limiti dell'area dell'ISTD. Nel tempo, si è verificata una diminuzione dell'area normalizzata dell'ISTD, che è prevedibile a causa della contaminazione di colonna e sorgente dovuta alle continue iniezioni in matrice di terreno.

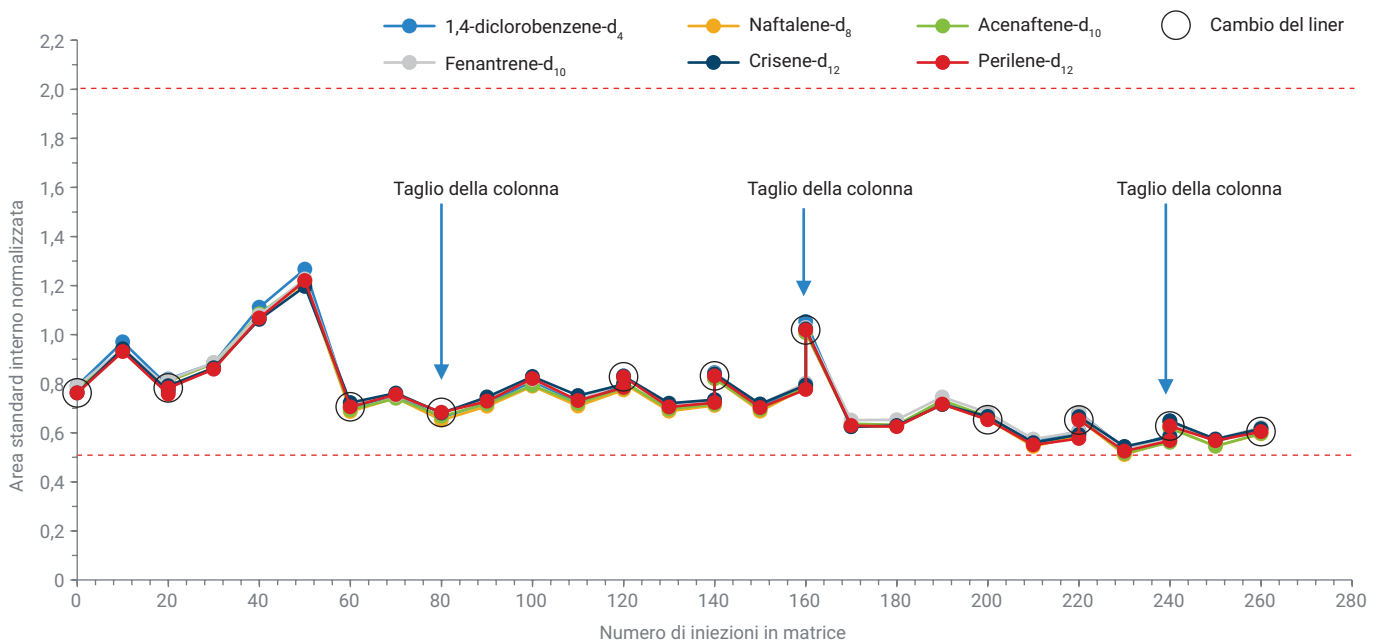


Figura 9. Area normalizzata del picco dello standard interno su 260 iniezioni per i sei standard interni. Ciascun cambio di liner è indicato con un cerchio vuoto nero posto sopra la misura dell'area normalizzata dell'ISTD per una visualizzazione semplificata del cambio del liner lungo il numero di iniezioni in matrice. I tagli della colonna sono indicati con una freccia in corrispondenza del numero di iniezioni in matrice.

Conclusione

Il presente studio dimostra l'idoneità del liner Agilent Ultra Inert splitless single taper con frit per l'analisi di composti organici semivolatili. Il liner è in grado di soddisfare facilmente i requisiti prestazionali specificati dal metodo US EPA 8270E. In aggiunta, iniezioni ripetute di un estratto di terreno hanno mostrato la resilienza del liner con frit nei confronti di una situazione con matrice problematica, in quanto il frit sinterizzato garantisce una barriera significativa per la matrice. Inoltre, i liner con frit sinterizzato presentano un minore rischio di formazione di nuovi siti attivi dovuto alla rottura della lana di vetro o allo spostamento della lana di vetro a causa dei cambiamenti della pressione nell'iniettore. I liner con frit sinterizzato hanno inoltre mostrato che la deattivazione Ultra Inert era coerente con la bassa degradazione % del 4,4'-DDT (al di sotto dell'1% in media) subito dopo la sostituzione del liner, e con la possibilità di utilizzare la medesima curva di calibrazione per 10 sostituzioni del liner.

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, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
4. Analisi di composti organici semivolatili con il gascromatografo Agilent Intuvo 9000, *Agilent Technologies*, pubblicazione numero 5991-7256ITE, **2016, 2018**.

Appendice A

Appendice Tabella A1. Tempi di ritenzione, fattori di risposta, fattore di risposta medio e RSD % dei composti surrogati e target da 0,1 a 100 µg/mL.

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (µg/mL)													Media	RSD %
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	N-nitrosodimetilammina	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-picolina	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Acido metansolfonico, metilestere	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-fluorofenolo (surrogato)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Acido metansolfonico, etil estere	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Fenolo-d ₅ (surrogato)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Fenolo	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Anilina	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Bis(2-cloroetil)etere	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-clorofenolo	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-diclorobenzene	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-diclorobenzene	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Alcool benzilico	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-diclorobenzene	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-metilfenolo (o-cresolo)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Bis(2-cloro-1-metiletil) etere	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Acetofenone	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	p-cresolo	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	N-Nitroso-di-n-propilammina	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Esacloetano	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Nitrobenzene-d ₅ (surrogato)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Nitrobenzene	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-nitrosopiperidina	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Isoforone	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-nitrofenolo	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-dimetilfenolo	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Bis(2-cloroetossi)-metano	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Acido benzoico	8,551	Regressione lineare														
29	2,4-diclorofenolo	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-triclorobenzene	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Naftalene	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-diclorofenolo	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	m-cloroanilina	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Esacloobutadiene	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	N-nitroso butilammina	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-cloro-3-metilfenolo	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-metilnaftalene	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Esaclorociclopentadiene	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-tetraclorobenzene	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-triclorofenolo	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-triclorofenolo	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-fluorodifenile (surrogato)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-cloronaftalene	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-cloronaftalene	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	o-nitroanilina	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36
46	Dimetilftalato	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34
47	2,6-dinitrotoluene	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65

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

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

N.	Composto	RT (min)	Livello di concentrazione (µg/mL)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Acido benzoico	8,551	NA	NA	0,6	0,68	0,86	NA	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
y = 0,004829x - 0,002393, pesato 1/x, R ² = 0,9983															
51	2,4-dinitrofenolo	10,867	NA	NA	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
y = 0,00522x - 0,001372, pesato 1/x, R ² = 0,9989															
52	4-nitrofenolo	10,931	NA	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
y = 0,007200x - 8,818888 × 10 ⁻⁴ , pesato 1/x, R ² = 0,9958															
63	2-metil-4,6-dinitrofenolo	11,418	NA	NA	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
y = 0,005832x - 2,620849 × 10 ⁻⁴ , pesato 1/x, R ² = 0,9964															

Tabella A3. Nomi dei composti, nella miscela di verifica di calibrazione continua (CCV), che non hanno superato il controllo di CCV (RF medio $\pm 20\%$ dalla curva di calibrazione) per liner, quando il liner è stato installato e quando il liner ha raggiunto il 20% di degradazione del 4,4'-DDT.

Composti che non hanno superato il controllo di CCV		
Numero del liner	Installazione/sostituzione del liner	Composti che non hanno superato il controllo di CCV quando il liner/sistema supera il 20% di degradazione del DDT
Liner 1	–	Bis(2-cloro-1-metiletil) etere 2,4-dinitrofenolo <i>p</i> -nitroanilina <i>Bis</i> (2-etilesil)ftalato <i>Di-n</i> -ottilftalato
Liner 2	2-metil-4,6-dinitrofenolo	2,4,6-tricloroifenolo <i>o</i> -nitroanilina 2,6 dinitrotoluene Pentaclorofenolo Benzidina <i>p</i> -dimetilamminoazobenzene Benzil butil ftalato <i>Di-n</i> -ottilftalato Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pirene
Liner 3	2-metil-4,6-dinitrofenolo benzidina	2,4-dinitrofenolo
Liner 4	2-metil-4,6-dinitrofenolo	Acido benzoico Pentaclorofenolo 2,4,6-tribromofenolo
Liner 5	2-metil-4,6-dinitrofenolo	2,6-Dinitrotoluene <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenolo Pentaclorofenolo
Liner 6	2-metil-4,6-dinitrofenolo	<i>o</i> -nitroanilina 2,6-dinitrotoluene 2,4-dinitrotoluene 2,3,4,6-tetraclorofenolo <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenolo Pentaclorofenolo Benzidina
Liner 7	2-metil-4,6-dinitrofenolo	Acido benzoico
Liner 8	2-metil-4,6-dinitrofenolo benzidina	<i>p</i> -nitroanilina 2,6-dinitrotoluene
Liner 9	Acido benzoico 2,4-dinitrofenolo 2-naftilammina	Esaclorociclopentadiene
Liner 10	Acido benzoico <i>p</i> -nitroanilina 2-metil-4,6-dinitrofenolo 2,4,6-Tribromofenolo Pentaclorofenolo	2,4-Dinitrotoluene <i>p</i> -nitroanilina 2,4,6-tribromofenolo Pentaclorofenolo

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.