

Análise de compostos orgânicos semivoláteis usando hidrogênio como gás de arraste e fonte Agilent HydroInert por cromatografia gasosa/espectrometria de massas de triplo quadrupolo (GC/MS/MS)

Autora

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) é parte integrante da análise de compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs) em matrizes ambientais. Alguns métodos ampliaram as opções de instrumentação para incluir cromatografia gasosa/espectrometria de massas de triplo quadrupolo (GC/MS/MS) à medida que os usuários buscam limites de detecção mais baixos. A recente pressão no fornecimento de hélio (He) exigiu que as organizações investigassem ativamente o uso do hidrogênio (H_2) como gás de arraste, porém a maioria das análises por cromatografia gasosa/espectrometria de massas e cromatografia gasosa (GC/MS)/espectrometria de massa em tandem (GC/MS/MS) apresenta redução da sensibilidade, hidrogenação ou decloração com os produtos de espectrometria de massas existentes. Novos avanços nos modelos de espectrômetros de massas reduziram as reações de hidrogenação e decloração na fonte. A fonte Agilent HydroInert mantém a capacidade de análise em uma ampla faixa de calibração, de 0,02 a 100 $\mu\text{g/mL}$ para alguns compostos, e atende aos critérios de calibração do método 8270 da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA ao usar gás de arraste H_2 .

Introdução

Foi definido que o GC/MS/MS é adequado para uso com o método EPA 8270 dos EUA (versão 8270E) em extratos de resíduo sólido, solo, ar e água.^{1,2} Notas de aplicação anteriores discutiram o uso de gás de arraste He com GC/MS/MS para estender a faixa de calibração do método EPA 8270 até 0,02 µg/mL, mantendo o limite superior do método em 160 µg/mL.³

A disponibilidade do gás He tem sido uma preocupação há muitos anos, mas o interesse na transição para gases de arraste alternativos aumentou significativamente nos últimos anos. No entanto, os sistemas de espectrometria de massas existentes apresentam problemas com a hidrogenação de alguns grupos funcionais, como grupos nitro, ou de cloração de compostos fortemente clorados. Esses problemas alterariam o espectro de massas de um pico e levariam a um possível erro de identificação de compostos, ou nenhuma identificação de compostos caso o precursor ou o íon produto forem afetados por reações com H₂ em uma fonte. Um exemplo é com o nitrobenzeno, onde o gás de arraste H₂ e o nitrobenzeno expostos ao metal e ao calor, como em uma fonte do espectrômetro de massas, causarão hidrogenação no nitrobenzeno (*m/z* 123) em anilina (*m/z* 93). Isso é observado pela identificação de anilina no tempo de retenção do nitrobenzeno e pelo aumento na intensidade do fragmento de *m/z* 93 em relação à *m/z* 123. A fonte HydroInert é uma fonte de extração recém-projetada, para os sistemas de GC/MS triplo quadrupolo Agilent 7000C/D/E Inert Plus, que aborda esses problemas relacionados ao H₂ e ajuda a aprimorar o desempenho com gás de arraste H₂ em aplicações de GC/MS e GC/MS/MS, incluindo análises de composto orgânico semivolátil. A fonte HydroInert com gás de arraste H₂ retém a fidelidade espectral de massas e permite que os usuários continuem usando as bibliotecas espectrais de massas existentes, métodos quantitativos e transições de monitoramento de reações múltiplas (MRMs) que utilizam He.

Esta nota de aplicação demonstra a capacidade da fonte HydroInert em viabilizar o uso de gás de arraste H₂, retendo grupos funcionais críticos, como grupos nitro e halogênios. Manter a fidelidade espectral de massas é um avanço para o uso de gás de arraste H₂ com sistemas de GC/MS, especialmente para análises ambientais como o método EPA 8270. Além disso, foi desenvolvido um método para o EPA 8270 que mantém uma sensibilidade próxima à de uma análise com gás de arraste He, o que permite que a maioria dos compostos seja calibrada entre 0,02 e 100 µg/mL com menos de 20% dos compostos exigindo ajuste de curva linear ou quadrático.

Parte experimental

Um conjunto de padrões de estoque contendo 120 compostos alvo e surrogates foi selecionado para fornecer uma mistura representativa de ácidos, bases e compostos neutros, bem como compreendendo várias classes de compostos, de nitrofenóis a PAHs. Os nove padrões de estoque com analitos alvo estavam em concentrações de 2.000 µg/mL; os part numbers para esses padrões de estoque são os seguintes: SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 e US-211. A piridina foi diluída de um padrão puro para 1.000 µg/mL como padrão de trabalho. O padrão surrogate (part number ISM-332) continha seis compostos a 2.000 µg/mL, indicados na Tabela 1. Uma mistura padrão interna de seis PAHs deuterados foi usada para recuperação e calibração. Os padrões de estoque foram combinados e diluídos em diclorometano para produzir um padrão de trabalho de 200 µg/mL. O padrão de trabalho foi então diluído para formar as seguintes concentrações nominais para os alvos e surrogates para padrões de calibração: 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,8, 1, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75 e 100 µg/mL. Padrões internos foram adicionados a cada padrão de calibração em um nível de concentração de 40 µg/mL. A Tabela 1 lista os compostos que foram usados no estudo. Os números compostos na Tabela 1 foram atribuídos com base na ordem de retenção dos alvos e surrogates com os padrões internos listados no final da tabela fora da ordem de retenção.

O padrão de tune (part number GCM-150) contendo uma mistura de benzidina, pentaclorofenol, 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT) e decafluorotriphenilfosfina (DFTPP) foi diluída para uma concentração de 25 µg/mL e utilizada para verificar a inércia da trajetória de fluxo do GC.

Uma mistura composta de solos extraídos com diclorometano foi preparada para análise segundo o método EPA 8270. A mistura utilizada é de um resíduo de matriz representativo que é normalmente encontrado no laboratório e foi adquirido da Pace Analytical (Mt. Juliet, TN).

Tabela 1. Compostos alvo, surrogates e padrões internos.

Nº	Composto	Nº	Composto	Nº	Composto
1	N-Nitrosodimetilamina (NDMA)	43	4-Cloro-3-metil-fenol	85	Pentacloronitrobenzeno
2	Piridina	44	2-Metilnaftaleno	86	4-Aminobifenil
3	2-Picolina	45	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	87	Propizamida
4	N-nitroso-N-metiletilamina	46	Hexaclorociclopentadieno	88	Fenantreno
5	Metanossulfonato de metila	47	2,4,6-Triclorofenol	89	Dinoseb
6	2-Fluorofenol (substituto)	48	2,4,5-Triclorofenol	90	Disulfotom
7	N-Nitrosodietilamina	49	2-Fluorobifenil (substituto)	91	Antraceno
8	Metanossulfonato de etila	50	1-Cloronaftaleno	92	Parationa metílica
9	Fenol-d ₆ (substituto)	51	2-Cloronaftaleno	93	Di-n-butil ftalato
10	Fenol	52	2-Nitroanilina	94	4-Nitroquinolina-1-óxido
11	Anilina	53	Dimetilftalato	95	Paration
12	Bis(2-cloroetil)éter	54	Acenaftileno	96	Fluoranteno
13	2-Clorofenol	55	2,6-Dinitrotolueno	97	Benzidina
14	1,3-Diclorobenzeno	56	3-Nitroanilina	98	Pireno
15	1,4-Diclorobenzeno	57	Acenafteno	99	p-Terfenil-d ₁₄ (surrogate)
16	Álcool benzílico	58	2,4-Dinitrofenol	100	Aramite I
17	1,2-Diclorobenzeno	59	Pentaclorobenzeno	101	Aramite II
18	2-Metilfenol (o-cresol)	60	4-Nitrofenol	102	4-Dimetilaminoazobenzeno
19	Bis(2-cloro-1-metiletil)éter	61	Dibenzofurano	103	Clorbenzilato
20	4-Metilfenol (p-cresol)	62	2,4-Dinitrotolueno	104	3,3'-Dimetil benzidina
21	N-Nitrosopirrolidina	63	1-Naftilamina	105	Famphur
22	Acetofenona	64	2,3,4,6-Tetraclorofenol	106	Butil benzil ftalato
23	4-Nitrosomorfolina	65	2-Naftilamina	107	Benzo[a]antraceno
24	N-Nitrosodi-n-propilamina	66	Ftalato de dietila	108	3,3'-diclorobenzidina
25	o-Toluidina	67	Fluoreno	109	Criseno
26	Hexacloroetano	68	Tionazina	110	Bis(2-etilhexil) ftalato
27	Nitrobenzeno-d ₅ (substituto)	69	5-Nitro-o-toluidina	111	Di-n-octil ftalato
28	Nitrobenzeno	70	4-Clorofenil-fenil éter	112	Benzo[b]fluoranteno
29	N-Nitrosopiperidina	71	4-Nitroanilina	113	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno
30	Isoforona	72	2-metil-4,6-dinitrofenol (DNOC)	114	Benzo[k]fluoranteno
31	2-Nitrofenol	73	N-Nitrosodifenilamina	115	Benzo[a]pireno
32	2,4-Dimetilfenol (2,4-xilenol)	74	Difenilamina	116	3-Metilcolantreno
33	Ácido benzoico	75	Azobenzeno	117	Dibenzo[a, j]acridina
34	Bis(2-Cloroetoxi)metano	76	2,4,6-Tribromofenol (substituto)	118	Indeno[1,2,3-cd]pireno
35	2,4-Diclorofenol	77	Sulfotep	119	Dibenzo[a,h]antraceno
36	1,2,4-Triclorobenzeno	78	Dimetoato	120	Benzo[g, h, i]perileno
37	Naftaleno	79	Dialato I	121	1,4-Diclorobenzeno-d ₄ (padrão interno)
38	4-Cloroanilina	80	Forato	122	Naftaleno-d ₈ (padrão interno)
39	2,6-Diclorofenol	81	Fenacetina	123	Acenaftaleno-d ₁₀ (padrão interno)
40	Hexaclorobutadieno	82	4-Bromofenil-fenil éter	124	Fenantreno-d ₁₀ (padrão interno)
41	p-Fenilenodiamina	83	Hexaclorobenzeno	125	Criseno-d ₁₂ (padrão interno)
42	N-Nitrosodi-n-butilamina	84	Pentaclorofenol	126	Perileno-d ₁₂ (padrão interno)

Métodos instrumentais

Um GC Agilent 8890B foi configurado com um injetor multimodal (MMI) e uma coluna para GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert (part number 121-5522UI), acoplado a um sistema de GC/MS triplo quadrupolo Agilent 7000E Inert Plus e uma fonte Agilent HydroInert. A Tabela 2 resume a instrumentação e os consumíveis do GC/MS utilizados nesse estudo. Os parâmetros do método de GC e MS/MS (Tabela 3) foram otimizados para fornecer um método de 12 minutos, mantendo a resolução necessária para pares de isômeros e seguindo as diretrizes do método EPA 8270 para os parâmetros de método. O espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por elétrons e o autotune foi feito com o algoritmo etune. Os check tunes foram executados periodicamente para verificar se as razões de íons e a posição de massa do calibrante do tune, perfluorotributilamina (PFTBA), estavam dentro das tolerâncias. O método analítico usou um liner do injetor com queda de pressão baixa Agilent Ultra Inert, injeção com split de 20:1 e uma coluna para GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm; esta coluna é preferencial para uso com gás de arraste H₂ para manter pressões razoáveis de entrada, além de exigir uma injeção com split para evitar sobrecarregar a coluna. Além disso, a injeção com split é melhor para o GC/MS/MS, que é comumente usado para análises em nível de traços, com concentrações de analitos alvoabaixo de 1 µg/mL. A injeção com split de 20:1 reduz o padrão mais alto de 100 µg/mL para 5 µg/mL na coluna. Com o aumento de temperatura do injetor, gás de arraste H₂ e solvente diclorometano, é fundamental verificar se as amostras extraídas não contêm água; as etapas de extração devem incluir uma etapa de remoção de água residual para reduzir o risco de gerar ácido clorídrico no injetor e causar danos ao instrumento e aos consumíveis. O método de aquisição usou o travamento do tempo de retenção para o padrão interno, acenafteno-d₁₀, para manter os tempos de retenção consistentes com as mudanças de coluna e diferenças entre instrumentos, o que é crítico. O tempo de espera da temperatura final do forno foi testado em 2 minutos e 2,7 minutos; o benzo[g,h,i]perileno foi eluído em 10,13 minutos, e manter a temperatura final por 2 minutos resultaria em um tempo de corrida do método de 11,3 minutos, caso o tempo do ciclo seja uma preocupação. Nenhum gás quench é usado com o gás de arraste H₂; desconecte a tubulação de He da parte traseira do módulo de controle de pressão eletrônico. Os dados foram coletados usando MRM dinâmico (dMRM) para uso mais eficiente do tempo analítico do GC/MS/MS.

As transições de MRM de notas de aplicação e métodos anteriores foram consideradas neste trabalho para reduzir o desenvolvimento de transições de MRM, mas as energias de colisão foram reotimizadas usando o Agilent MassHunter Optimizer. Além disso, alguns compostos não foram listados em trabalhos anteriores e o MassHunter Optimizer foi usado para identificar as melhores transições de MRM e energias de colisão para os seguintes compostos: 2,6-diclorofenol, N-nitrosometiletilamina e N-nitrosomorfolina. Para as corridas da solução de calibração de GC/MS, um método de aquisição no modo de varredura foi usado, pois o DFTPP, DDT e os produtos de decomposição do DDT não estavam no método de aquisição de MRM.

Instrumentação

Tabela 2. Instrumentação e consumíveis do GC e MSD.

Parâmetro	Valor
GC	Sistema de GC Agilent 8890
MS	GC/MS Agilent 7000E Inert Plus triplo quadrupolo com a fonte Agilent HydroInert
Lente de extração	HydroInert 9 mm
Seringa	Seringa de amostrador automático Agilent Blue Line, 10 µL, êmbolo com ponteira de PTFE (part number G4513-80203)
Coluna	Coluna para GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm (part number 121-5522UI)
Liner do injetor	Liner do injetor Ultra Inert Agilent, queda de pressão baixa, lâ de vidro (part number 5190-2295)

Condições do instrumento

Tabela 3. Condições do instrumento de GC e MSD.

Parâmetro	Valor
Volume de injeção	1 µL
Injetor multimodal	Split de 20:1 250°C (manter por 0,3 min) aquecimento de 200°C/min até 350°C (manter durante o tempo da corrida) Pós-corrida: 350°C/min com fluxo split de 100 mL/min
Programa de temperatura da coluna	40°C (manter por 0 min), 30°C/min até 320°C (manter de 2 a 2,7 min*) Pós-corrida: 320°C, manter por 2 min
Gás de arraste e vazão	H ₂ a 1,2 mL/min** em fluxo constante
Temperatura da linha de transferência	320°C
Temperatura da fonte de íons	300°C
Temperatura do quadrupolo	150°C
Gás de colisão e vazão	Nitrogênio, 1,5 mL/min
Gás quench	Nenhum gás quench é usado com gás de arraste H ₂
Modo de EMV	Fator de ganho
Fator de ganho	1 (otimizado para cada sistema)
Tipo de varredura	dMRM

* O tempo de espera do forno definido como 2 minutos geraria um tempo de corrida de 11,3 minutos; benzo[g,h,i]perileno seria eluído em 10,13 minutos.

** O travamento do RT pode resultar em uma vazão diferente em diferentes instrumentos.

Resultados e discussão

Solução de calibração de GC/MS

Mesmo que o tune do GC/MS/MS possa e tenha sido feito conforme as recomendações do fabricante, sendo o etune padrão para o GC/MS Agilent serie 7000 triplo quadrupolo, os critérios de razão de íons DFTPP na Tabela 3 do método EPA 8270E foram usados para testar a fonte HydroInert com gás de arraste H₂.^{1,2} A Tabela 4 resume as abundâncias relativas das razões de íons DFTPP a 25 µg/mL, os critérios do método e se as abundâncias relativas medidas corresponderam aos critérios, sendo que todas as abundâncias relativas medidas passam nos critérios de razão de íons do 8270E.

Sempre existem preocupações a respeito da limpeza do injetor e da coluna para que o método EPA 8270 funcione corretamente, independentemente do gás de arraste; DDT, pentaclorofenol e benzidina são usados para monitorar a degradação no injetor e a saúde da coluna. O aumento da degradação de DDT indica a necessidade de manutenção do injetor, enquanto os fatores de distorção crescentes de benzidina e pentaclorofenol informam o usuário para aparar ou trocar a coluna. Com a introdução do H₂ como gás de arraste, podem existir preocupações dos usuários com o aumento das reações de compostos ativos, como o DDT, no injetor; a recomendação é diminuir a temperatura do injetor para 230 a 250°C e usar um injetor com temperatura programável, como MMI, para proteger os compostos ativos e ainda ter a possibilidade de aumentar a temperatura para 320 ou 350°C e remover os PAHs. Nesta nota, usamos o MMI.

Revisando os resultados da solução de calibração de GC/MS para a degradação do DDT e fatores de distorção de compostos em uma corrida no modo de varredura, a quebra do DDT (%) foi de 1,4%, enquanto o fator de distorção do pentaclorofenol e benzidina foi de 1,0 e 1,4, respectivamente. Todos os valores estão dentro dos critérios do método EPA 8270 de <20% de degradação de DDT e fatores de distorção <2,0.

Calibração inicial

A Figura 1 exibe um cromatograma de íons totais (TIC) para a separação de 120 analitos alvo e seis padrões internos. Uma calibração multiponto foi realizada com 15 níveis de concentração de 0,02 a 100 µg/mL e o fator de resposta (RF) relativo foi determinado para cada composto em cada nível de calibração. O RF médio foi calculado para a curva de calibração de cada composto juntamente com o desvio padrão relativo (%DPR). O critério de aprovação de preferência para o método EPA 8270 é um %DPR do RF médio inferior a 20%; se não for atingível com seis ou mais níveis de calibração, um ajuste de curva linear requer um valor R² de 0,990 ou maior, assim como um ajuste de curva quadrática. A precisão do ponto de dados mais baixo precisa estar dentro de 30% da concentração estimada.

Tabela 4. Íons DFTPP, critérios de abundância do método EPA 8270E², abundância relativa medida e aprovação/reprovação da abundância relativa para a fonte Agilent HydroInert em um sistema GC/MS/MS com gás de arraste H₂.

Massa alvo (m/z)	Critérios de abundância de íons	Abundância relativa medida	Aprovado/Reprovado
68	<2% de m/z 69	0%	Aprovado
69	Presente	36,4%	Aprovado
70	<2% de m/z 69	1,1%	Aprovado
197	<2% de m/z 198	0%	Aprovado
198	Pico base ou presente	100% (pico base)	Aprovado
199	5 a 9% de m/z 198	7,0%	Aprovado
365	>1% do pico base	1,8%	Aprovado
441	<150% de m/z 443	51,8%	Aprovado
442	Pico base ou presente	46,7% (pico base)	Aprovado
443	15 a 24% de m/z 442	21,9%	Aprovado

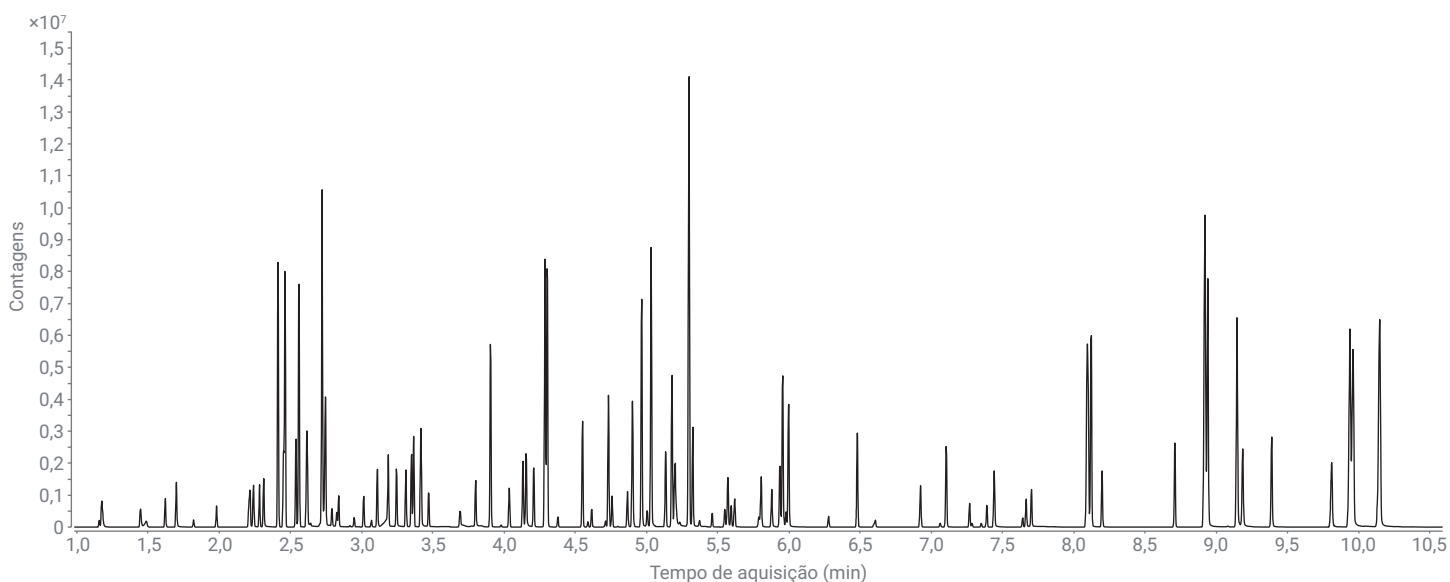


Figura 1. Cromatograma de íons totais do padrão de calibração de 50 µg/mL mostrando separação em menos de 10 minutos.

Resolução de par crítico

Com o método de tempo mais curto e uma coluna diferente, a resolução de par crítico ficou acima de 50% para fenantreno e antraceno (transição MRM de m/z 178,1 e 152,1), benz[a]antraceno e criseno (m/z 228,1 e 226,1) e benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (m/z 252,1 e 250,1). Todos os três pares de isômeros são mostrados na Figura 2 em uma concentração de nível médio de 5 µg/mL; fenantreno e antraceno (Figura 2A) apresentam resolução na linha de base, benz[a]antraceno e criseno (Figura 2B) são quase resolvidos na linha de base e benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (Figura 2C) apresentam resolução em ~70%, satisfazendo os critérios do método EPA 8270.

Fidelidade espectral de massas

Uma preocupação comum do uso do H_2 como gás de arraste é a reatividade do H_2 em locais ativos, como o metal quente dentro de uma fonte, que pode causar reações de hidrogenação e de cloração. As transformações de compostos, como a hidrogenação de grupos funcionais nitro em grupos amina, podem causar baixa ou nenhuma resposta para transições MRM que foram identificadas com gás de arraste He e resultar em nenhuma identificação ou erro de identificação de compostos em uma amostra. A retenção de transições MRM de métodos existentes é preferível, reduzindo o trabalho de desenvolvimento de métodos. Com a fonte HydroInert, os usuários podem manter as mesmas transições

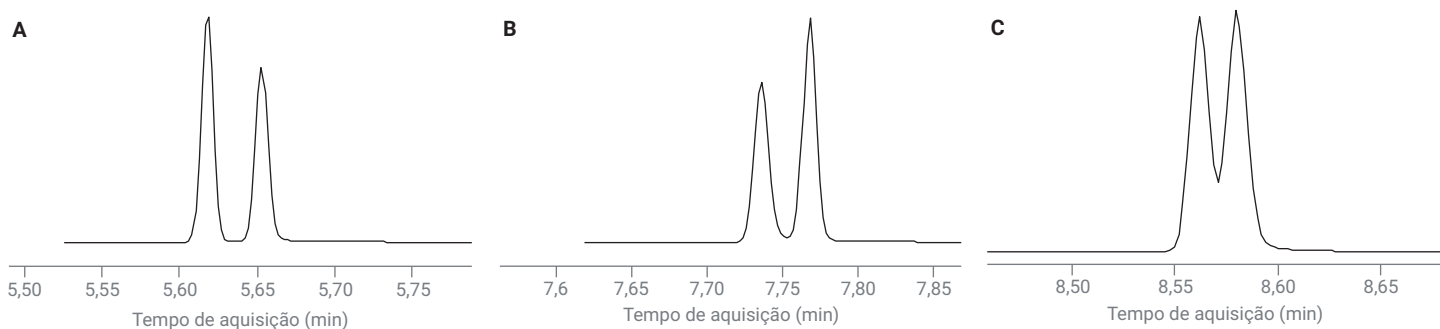


Figura 2. Cromatogramas de íons extraídos (EICs) da transição MRM de um padrão de nível médio (5 µg/mL) para os pares de isômeros críticos: (A) fenantreno e antraceno (transição MRM m/z 178,1 e 152,1); (B) benz[a]antraceno e criseno (m/z 228,1 e 226,1); (C) benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (m/z 252,1 e 250,1).

MRM desenvolvidas com He, usando gás de arraste H_2 . Os tempos de retenção e energias de colisões devem ser reavaliados, especialmente referente aos tempos de retenção se as dimensões da coluna e as rampas de temperatura do forno forem alteradas. A lista de compostos acima tem vários compostos nitro e compostos fortemente clorados que seriam suscetíveis a reações com H_2 na fonte de extração normal, incluindo nitrobenzeno, pentaclorofenol, hexaclorobenzeno e pentacloronitrobenzeno. Podemos observar a retenção de grupos funcionais verificando a existência de EICs de transição MRM e as razões esperadas entre as transições MRM do quantificador e do qualificador. Se as razões para as transições do qualificador (em comparação com a transição do quantificador) estiverem próximas de 100%, reações com H_2 não estão ocorrendo. Razões de transição MRM ausentes, muito baixas ou muito altas indicariam reações com H_2 . A Figura 3 mostra um conjunto de sobreposições de transições MRM para o paration (Figura 3A), um composto com grupo nitro, e hexaclorobenzeno (Figura 3B), um composto fortemente clorado. As Figuras 3A e 3B apresentam as porcentagens de razão de transição listadas no canto superior esquerdo. Para o paration, se o grupo funcional nitro fosse hydrogenado em um grupo amina, a transição 291 e 109 apresentaria menor abundância e razão para a transição quantificadora, pois o PM seria m/z 259, em vez de m/z 291. Conforme mostrado na Figura 3A, as razões de transição foram de 100%, indicando retenção do grupo funcional nitro. Para o hexaclorobenzeno, a decloração resultaria em maior abundância da transição 249 e 214 e menor abundância da transição 284 e 214; no entanto, a Figura 3B mostra retenção da razão esperada entre essas duas transições em 100%, não indicando decloração significativa.

Dados de calibração

De 120 compostos, seis exigiram ajustes lineares e 10 ajustes quadráticos foram necessários. A Tabela 5 resume os resultados de calibração para os 120 compostos alvo e surrogates, com valores médios de %DPR do fator de resposta (RF), o ajuste da curva e o valor R^2 , se necessário, e o nível de concentração mais baixo e mais alto, caso os valores sejam diferentes da faixa de calibração estendida de 0,02 a 100 $\mu\text{g/mL}$. Mais de 86% dos 120 compostos foram aprovados nos critérios de calibração com valores médios de %DPR do RF abaixo de 20%. Dos 120 compostos, 13 (<11%) apresentaram uma faixa de calibração mais estreita do que a faixa normal do método EPA 8270 de 0,1 a 100 $\mu\text{g/mL}$, mas todos ainda foram aprovados nos critérios do método EPA 8270E em pelo menos sete níveis de calibração ou mais. Analisando o trabalho anterior com o método EPA 8270E e um GC/MS/MS com gás de arraste He, oito compostos precisaram de ajustes de curva para passar nos critérios de calibração.³ Um aumento nos ajustes lineares e quadráticos é previsível, pois o H_2 é mais reativo que o He. Além disso, o injetor é inicialmente ajustado em uma temperatura mais baixa para evitar a formação de ácido clorídrico na presença de temperaturas mais altas e água no injetor, seja pelo gás de arraste ou pelo procedimento de extração de amostras.

Tanto nos resultados com gás de arraste He quanto com H_2 , o bis(2-etilhexil) ftalato e o di-n-octilftalato exigiram ajustes quadráticos para aprovação nos critérios de calibração. No entanto, alguns dos compostos que exigiram ajustes de curva foram diferentes entre os dois conjuntos de dados. Por exemplo, N-nitrosodipropilamina foi aprovado com %DPR do RF médio de 12,3% para os dados com He, mas exigiu um ajuste linear com o gás de arraste H_2 com a fonte HydroInert. A N-nitrosodimetilamina (NDMA) exigiu um ajuste linear de 0,2 a 100 $\mu\text{g/mL}$ para os dados gerados com He, mas foi aprovada nos critérios de calibração em toda a faixa padrão de 0,02 a 100 $\mu\text{g/mL}$, com um %DPR do RF médio de

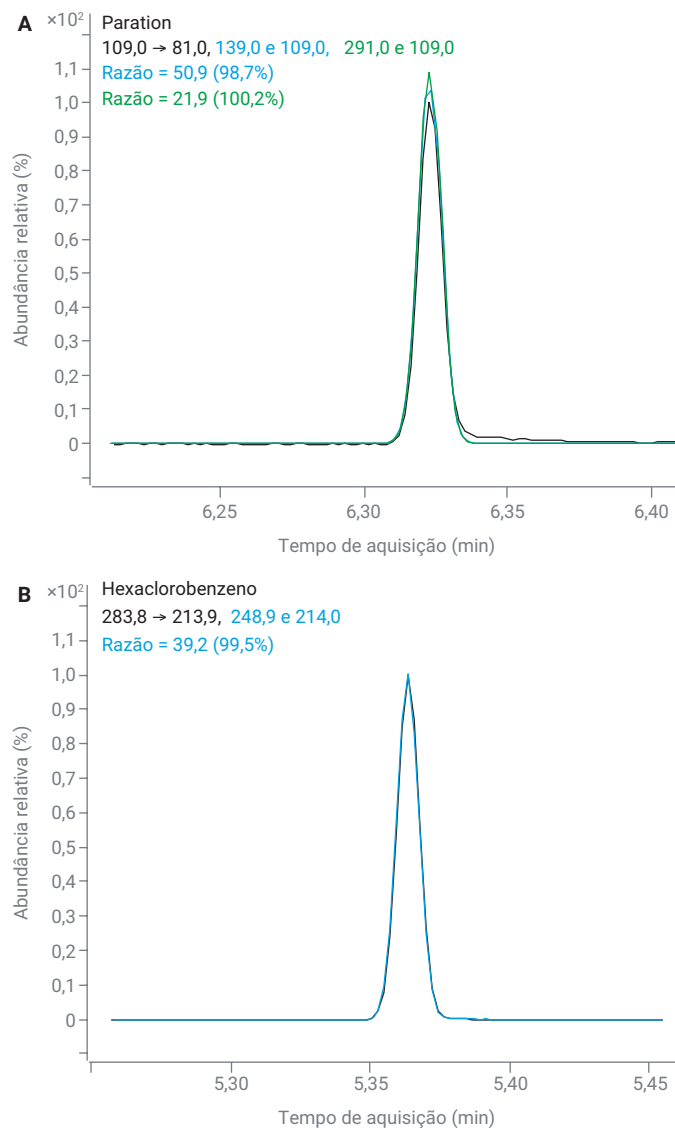


Figura 3. Sobreposições de EICs de transição MRM para (A) paration e (B) hexaclorobenzeno com gás de arraste H_2 e fonte Agilent HydroInert em um sistema de GC/MS/MS, mostrando retenção dos principais grupos funcionais na presença de H_2 .

Tabela 5. Resultados de calibração inicial para 120 compostos alvo e surrogates para gás de arraste H₂ e a fonte Agilent HydroInert em um GC/MS/MS para o método EPA 8270.

Nome	TR (min)	Média RF	%DPR do RF médio	R ² do ajuste da curva	Ajuste da curva	Padrão baixo (µg/mL)	Padrão alto (µg/mL)
						Por definição é 0,02 a 100 µg/mL	
NDMA	1,1613	0,074	17,28			0,02	100
Piridina	1,1832	0,487	16,17			0,05	100
2-Picoline	1,4508	0,154	11,23			0,05	100
N-nitroso-N-metiletilamina	1,4893	0,101	13,58			0,02	100
Metanossulfonato de metila	1,6215	0,385	6,18			0,02	100
2-Fluorofenol (substituto)	1,6962	0,515	12,02			0,02	100
N-Nitrosodietilamina	1,8184	0,069	15,15			0,02	100
Metanossulfonato de etila	1,9794	0,307	7,28			0,02	100
Fenol-d ₅ (substituto)	2,2064	0,287	9,81			0,02	100
Fenol	2,2135	0,278	12,45			0,05	100
Anilina	2,2394	0,638	11,65			0,02	100
Bis(2-cloroetil)éter	2,2817	0,538	4,95			0,02	100
2-Clorofenol	2,3106	0,536	11,28			0,02	100
1,3-Diclorobenzeno	2,413	0,922	2,68			0,02	100
1,4-diclorobenzidina-d ₄ (ISTD)	2,450		3,46			0,02	100
1,4-Diclorobenzeno	2,461	0,917	3,36			0,02	100
Álcool benzílico	2,5379	0,388	14,57			0,02	100
1,2-Diclorobenzeno	2,5582	0,879	2,65			0,02	100
2-Metilfenol (o-cresol)	2,6123	0,524	7,24			0,02	100
Bis(2-cloro-1-metiletil)éter	2,639	0,031	7,60			0,02	100
N-Nitrosopirrolidina	2,7006	0,029	14,89			0,05	100
4-Metilfenol (p-cresol)	2,7173	0,738	8,05			0,02	100
Acetofenona	2,7202	0,971	7,46			0,05	100
N-Nitrosodi-n-propilamina	2,722	0,027		0,9951	Linear	0,1	100
4-Nitrosomorfolina	2,7331	0,097	16,61			0,02	100
o-Toluidina	2,741	0,735	9,62			0,02	100
Hexacloroetano	2,7897	0,150	6,42			0,02	100
Nitrobenzeno-d ₅ (substituto)	2,8228	0,074	11,46			0,02	100
Nitrobenzeno	2,837	0,259	12,83			0,05	100
N-Nitrosopiperidina	2,9445	0,049	15,16			0,1	100
Isoforona	3,0114	0,251	9,29			0,02	100
2-Nitrofenol	3,0661	0,067	16,02			0,02	100
2,4-Dimetilfenol (2,4-xilenol)	3,107	0,441	7,45			0,02	100
Ácido benzoico	3,1093	0,202		0,9965	Linear	2	100
Bis(2-Cloroetoxi)metano	3,186	0,741	6,02			0,02	100
2,4-Diclorofenol	3,2418	0,420	17,51			0,02	100
1,2,4-Triclorobenzeno	3,3073	0,577	7,97			0,02	100
Naftaleno-d ₈ (ISTD)	3,348		3,25			0,02	100
Naftaleno	3,3634	0,902	3,21			0,02	100
4-Cloroanilina	3,4127	0,558	5,69			0,02	100
2,6-Diclorofenol	3,4162	0,353	15,57			0,02	100
Hexaclorobutadieno	3,4689	0,410	4,92			0,02	100

Nome	TR (min)	Média RF	%DPR do RF médio	R ² do ajuste da curva	Ajuste da curva	Padrão baixo (µg/mL)	Padrão alto (µg/mL)
						Por definição é 0,02 a 100 µg/mL	
<i>p</i> -Fenilendiamina	3,6874	0,232	11,54			0,1	100
N-Nitrosodi- <i>n</i> -butilamina	3,6903	0,069	8,48			0,02	100
4-Cloro-3-metilfenol	3,7999	0,372	11,05			0,02	100
2-Metilnaftaleno	3,9022	1,689	4,44			0,02	100
Hexaclorociclopentadieno	4,0322	0,034	18,12			0,02	100
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	4,0348	0,230	6,13			0,02	100
2,4,6-Triclorofenol	4,1305	0,171	19,08			0,02	100
2,4,5-Triclorofenol	4,1537	0,255	15,58			0,02	100
2-Fluorobifenil (substituto)	4,2061	0,364	3,16			0,02	100
1-Cloronaftaleno	4,2848	0,810	4,80			0,02	100
2-Cloronaftaleno	4,2998	0,784	4,74			0,02	100
2-Nitroanilina	4,3763	0,060	15,70			0,02	100
Dimetilftalato	4,5458	0,799	10,18			0,02	100
2,6-Dinitrotolueno	4,5829	0,034	9,97			0,02	100
Acenaftileno	4,6136	0,146	7,06			0,02	100
3-Nitroanilina	4,7069	0,034	16,75			0,1	100
Acenafteno-d ₁₀ (ISTD)	4,731		3,03			0,02	100
Acenafteno	4,7548	0,184	2,87			0,02	100
2,4-Dinitrofenol	4,801	0,006		0,9988	Linear	1	100
Pentaclorobenzeno	4,8623	0,149	4,46			0,02	100
4-Nitrofenol	4,8639	0,055	15,34			0,1	100
Dibenzofurano	4,8969	1,389	4,27			0,02	100
2,4-Dinitrotolueno	4,9036	0,030	17,05			0,1	100
1-Naftilamina	4,9616	0,746	10,88			0,02	100
2,3,4,6-Tetraclorofenol	5,0024	0,066	18,19			0,1	75
2-Naftilamina	5,0276	0,906	7,70			0,02	100
Ftalato de dietila	5,1254	0,583	12,91			0,1	100
Fluoreno	5,1741	1,433	4,42			0,02	100
Tionazina	5,1855	0,037		0,9992	Quadrático	0,05	100
5-Nitro- <i>o</i> -toluidina	5,1925	0,052	17,22			0,2	100
4-Clorofenil-fenil éter	5,1941	0,363	8,62			0,02	100
4-Nitroanilina	5,1986	0,111	15,16			0,1	100
2-metil-4,6-dinitrofenol (DNOC)	5,2271	0,009		0,9992	Linear	0,2	75
N-Nitrosodifenilamina	5,2922	2,207	5,19			0,02	100
Difenilamina	5,2923	2,697	5,23			0,02	100
Azobenzeno	5,3216	0,966	19,48			0,1	100
2,4,6-Tribromofenol (substituto)	5,3661	0,048	18,64			0,05	100
Sulfotep	5,4547	0,046		1,0000	Quadrático	0,1	100
Dimetoato	5,4556	0,004		0,9996	Quadrático	0,1	100
Dialato I	5,5446	0,056		0,9995	Quadrático	0,2	100
Forato	5,5454	0,112	19,23			0,05	50
Fenacetina	5,5584	0,395		0,9926	Linear	0,2	100
4-Bromofenil-fenil éter	5,591	0,214	4,60			0,02	100
Hexaclorobenzeno	5,6139	0,411	3,63			0,02	100

Nome	TR (min)	Média RF	%DPR do RF médio	R ² do ajuste da curva	Ajuste da curva	Padrão baixo (µg/mL)	Padrão alto (µg/mL)
						Por definição é 0,02 a 100 µg/mL	
Pentaclorofenol	5,785	0,106		0,9996	Quadrático	0,5	100
Pentacloronitrobenzeno	5,7933	0,053	17,34			0,02	100
4-Aminobifenil	5,8011	0,415	7,12			0,02	100
Propizamida	5,8731	0,228	18,96			0,1	75
Fenantreno-d ₁₀ (ISTD)	5,936		2,96			0,02	100
Fenantreno	5,9516	1,117	6,24			0,02	100
Dinoseb	5,9596	0,046	16,84			0,2	100
Disulfotom	5,9761	0,189		0,9999	Quadrático	0,05	100
Antraceno	5,9921	0,857	3,53			0,02	100
Parationa metílica	6,2746	0,068	18,32			0,02	100
Di- <i>n</i> -butil ftalato	6,4745	0,567	19,97			0,05	100
4-Nitroquinolina-1-óxido	6,5908	0,011	19,12			0,2	75
Paration	6,6037	0,032	16,40			0,05	100
Fluoranteno	6,9204	0,344	4,85			0,02	100
Benzidina	7,0591	0,029	17,04			0,1	100
Pireno	7,1006	0,361	4,52			0,02	100
<i>p</i> -Terfenil-d ₁₄ (surrogate)	7,2656	0,141	3,33			0,02	100
Aramite I	7,2822	0,014	12,68			0,02	100
Aramite II	7,3467	0,013	11,52			0,02	100
4-Dimetilaminoazobenzeno	7,3855	0,053		0,9989	Quadrático	0,05	100
Clorbenzilato	7,4376	0,171	19,35			0,02	75
Famphur	7,6348	0,061	11,33			0,02	50
3,3'-Dimetil benzidina	7,6608	0,097	11,45			0,05	100
Butil benzil ftalato	7,6991	0,155		0,9986	Quadrático	0,05	100
Benzo[a]antraceno	8,0875	1,018	9,47			0,05	100
3,3'-diclorobenzidina	8,0933	0,075	16,78			0,1	100
Criseno-d ₁₂ (ISTD)	8,100		3,61			0,02	100
Criseno	8,1151	0,437	6,10			0,02	100
Bis(2-etilhexil) ftalato	8,1936	0,250		0,9992	Quadrático	0,05	100
Di- <i>n</i> -octil ftalato	8,7044	0,470		0,9991	Quadrático	0,05	100
Benzo[b]fluoranteno	8,9096	1,258	3,89			0,02	100
7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	8,9135	0,603	14,52			0,02	100
Benzo[k]fluoranteno	8,9307	1,258	4,48			0,02	100
Benzo[a]pireno	9,1396	0,922	11,99			0,02	100
Perileno-d ₁₂ (ISTD)	9,183		5,97			0,02	100
3-Metilcolantreno	9,3835	0,455	19,13			0,02	100
Dibenzo[a, j]acridina	9,7986	0,375		0,9923	Linear	0,2	100
Indeno[1,2,3-cd]pireno	9,9277	0,961	12,31			0,02	100
Dibenzo[a, h]antraceno	9,9494	0,140	10,41			0,02	100
Benzo[g, h, i]perileno	10,133	1,265	4,92			0,02	100

17,3% usando o gás de arraste H₂ com a fonte Hydrolnert.³ Diferenças individuais são esperadas para compostos específicos, uma vez que o método foi movido de um gás inerte para um gás mais reativo e alterações foram feitas nos parâmetros do injetor e do forno.

Durante o desenvolvimento do método, a temperatura inicial do MMI foi variada para testar os melhores resultados ao longo de todo o tempo de corrida. Os melhores resultados foram gerados quando o MMI foi aumentado de 250 para 350°C neste método. O injetor também foi testado, partindo de uma temperatura do injetor mais baixa de 230°C, que apresentou melhores resultados para alguns dos compostos sensíveis que eluíram antes, como o ácido benzoico, mas os PAHs de eluição tardia não tiveram um desempenho tão bom em relação às faixas lineares, além de apresentar risco de carryover. Os parâmetros específicos do injetor devem ser otimizados pelo usuário para suas necessidades de análise.

A perda de sensibilidade com o gás de arraste H₂ e sistemas de espectrômetro de massas existentes foi bastante relatada. Devido a essa preocupação, uma atenção especial foi dedicada à faixa de calibração e a verificação de que a maioria dos compostos conseguiu atingir a mesma faixa de calibração das análises anteriores usando He. Em relação a sensibilidade, 77 compostos foram analisados em uma aplicação anterior do método EPA 8270 com gás de arraste He e GC/MS/MS.³ Comparando esses compostos com o mesmo conjunto usando a fonte Hydrolnert e gás de arraste H₂ (também com GC/MS/MS), apenas 8 compostos a mais exigiram ajustes lineares ou quadráticos comparado aos dados usando He. Como é normal, o ácido benzoico exigiu um ajuste linear com uma faixa de calibração de 2 a 100 µg/mL, em que o ajuste da curva e a faixa de calibração foram os mesmos entre os dados gerados com He e H₂. Para o 2,4-dinitrofenol, ambas as análises exigiram ajustes lineares, mas os dados usando H₂ apresentaram um intervalo mais estreito, começando em 1 µg/mL em vez de 0,5 µg/mL para He. Ao iniciar a temperatura

do injetor em 230°C, a faixa de calibração do 2,4-dinitrofenol começou em 0,5 µg/mL; se a detecção do 2,4-dinitrofenol for mais crítica, então o método deve ser elaborado com base neste composto sensível. O pentaclorofenol teve o mesmo ajuste de curva quadrático e faixa de calibração de 0,5 a 100 µg/mL para os resultados usando He e H₂ com fonte Hydrolnert. Por outro lado, o 4-nitrofenol passou nos critérios de calibração com %DPR do RF médio de 15,34 % em um intervalo de 0,1 a 100 µg/mL para a análise usando H₂, enquanto os resultados com He exigiram um ajuste linear de 5 a 160 µg/mL. Além disso, a benzidina foi identificada rotineiramente em todas as análises com fonte Hydrolnert e H₂ no GC/MS/MS; neste método específico, o %DPR do RF médio foi de 17,5% para a faixa de calibração estendida completa de 0,02 a 100 µg/mL, enquanto os dados da benzidina não foram incluídos nos resultados com He. Outros exemplos de faixa de calibração estendida com os dados obtidos usando H₂ e fonte Hydrolnert pode ser mostrado com bis(2-etilhexil) ftalato e di-*n*-octilftalato. Ambos os compostos de ftalato tinham faixa de calibração mais ampla de 0,05 a 100 µg/mL com ajuste quadrático para os dados usando H₂, em comparação com o ajuste quadrático com He, de 0,5 a 100 µg/mL. Revisando os padrões internos, os valores de %DPR do RF médio estão todos abaixo de 6%, indicando desempenho consistente para o gás de arraste H₂, fonte Hydrolnert e GC/MS/MS, não apresentando problemas de hidrogenação de compostos deuterados. Os compostos surrogates deuterados, nitrobenzeno-d₅, fenol-d₆ e *p*-terfenil-d₁₄, suportam ainda mais a retenção de ligações de deutério com %DPR do RF médio abaixo de 12% para as curvas de calibração estendidas. Dos 77 compostos comparáveis entre os dados usando H₂ e He, 80% (60 compostos) tiveram faixas de calibração semelhantes ou mais amplas com H₂ e Hydrolnert. O gás de arraste H₂ com fonte Hydrolnert mantém a sensibilidade para a maioria dos compostos comparado aos dados gerados com He.

Comparação dos fatores de resposta (RF)

Sempre existe preocupação com a sensibilidade e manutenção dos fatores de resposta (RFs) para sistemas de quadrupolo simples e triplo quadrupolo ao migrar uma análise de He para H₂ como gás de arraste. A Tabela 6 lista os RFs dos critérios de orientação (Tabela 4) do método EPA 8270E, os RFs de uma análise de cromatografia gasosa/espectrometria de massas com gás de arraste He e os RFs para análise de GC/MS/MS com fonte Hydrolnert e gás de arraste H₂. Todos estes sistemas de teste usaram lentes de extração de 9 mm, de acordo com tipo de fonte (por exemplo, a fonte Hydrolnert usou uma lente de extração Hydrolnert de 9 mm). Os RFs da Tabela 4 do método EPA 8270E são critérios de orientação e não são requisitos de aprovação para o método, mas idealmente os RFs devem ser semelhantes a esses

valores de orientação. Para a análise de GC/MS com He, dois compostos apresentam RFs abaixo dos critérios de orientação: hexacloroetano e N-nitroso-di-*n*-propilamina. Para a análise de GC/MS/MS Hydrolnert com H₂, havia 14 compostos a mais com valores de RF inferiores aos critérios de orientação comparado ao sistema de GC/MS usando He, mas o GC/MS/MS também permite a análise potencial de níveis de concentração mais baixos até 20 ng/mL, quando a faixa de calibração normal for de 100 ng/mL a 100 µg/mL. Sete desses compostos com valores baixos de RF variaram em 0,2 do valor de RF sugerido. É difícil determinar a significância da diferença, já que os valores de RF de referência são dados gerados em sistemas de GC/MS de quadrupolo simples usando gás de arraste He.

Tabela 6. RFs de compostos selecionados (em ordem alfabética em inglês) do método EPA 8270E (Tabela 4)⁴, RF da análise de GC/MS de quadrupolo simples com gás de arraste He e RF da análise de GC/MS/MS triplo quadrupolo com fonte Agilent Hydrolnert e gás de arraste H₂.

Composto	RF do método EPA 8270E ⁴	RF GC/MS He	RF GC/MS/MS H ₂ e Hydrolnert
Acenafteno	0,9	1,3	0,2
Acenaftileno	0,9	1,9	0,1
Acetofenona	0,01	1,2	1,0
Antraceno	0,7	1,1	0,9
Benzo(a)antraceno	0,8	1,4	1,0
Benzo(a)pireno	0,7	1,2	1,0
Benzo(b)fluoranteno	0,7	1,4	1,2
Benzo(g,h,i)perileno	0,5	1,1	1,3
Benzo(k)fluoranteno	0,7	1,2	1,3
Bis(2-cloroetoxi)metano	0,3	0,4	0,7
Bis(2-cloroetil)éter	0,7	0,8	0,5
Bis-(2-etilhexil) ftalato	0,01	0,8	0,2
4-Bromofenil-fenil éter	0,1	0,3	0,2
Butil benzil ftalato	0,01	0,6	0,1
4-Cloroanilina	0,01	0,4	0,6
4-Cloro-3-metilfenol	0,2	0,3	0,4
2-Cloronaftaleno	0,8	2,4	0,7
2-Clorofenol	0,8	0,8	0,5
4-Clorofenil-fenil éter	0,4	0,7	0,3
Criseno	0,7	1,2	0,4
Dibenzo(a,h)antraceno	0,4	1,1	0,2
Dibenzofurano	0,8	1,7	1,4
Di- <i>n</i> -butil ftalato	0,01	1,3	0,5
3,3'-diclorobenzidina	0,01	0,5	0,1
2,4-Diclorofenol	0,2	0,3	0,4
Ftalato de dietila	0,01	1,4	0,6
Dimetilftalato	0,01	1,4	0,8
2,4-Dimetilfenol	0,2	0,3	0,4
4,6-Dinitro-2-metilfenol	0,01	0,2	0,01
2,4-Dinitrofenol	0,01	0,2	0,01
2,4-Dinitrotolueno	0,2	0,4	0,02

Composto	RF do método EPA 8270E ⁴	RF GC/MS He	RF GC/MS/MS H ₂ e Hydrolnert
2,6-Dinitrotolueno	0,2	0,3	0,03
Di- <i>n</i> -octil ftalato	0,01	1,3	0,4
Fluoranteno	0,6	1,2	0,4
Fluoreno	0,9	1,3	1,4
Hexaclorobenzeno	0,1	0,3	0,4
Hexaclorobutadieno	0,01	0,2	0,4
Hexaclorociclopentadieno	0,05	0,3	0,03
Hexacloroetano	0,3	0,2	0,1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,5	1,2	1,1
Isoforona	0,4	0,6	0,3
2-Metilnaftaleno	0,4	0,7	1,7
2-Metilfenol	0,7	0,7	0,6
4-Metilfenol	0,6	1,0	0,7
Naftaleno	0,7	1,1	0,9
2-Nitroanilina	0,01	0,4	0,05
3-Nitroanilina	0,01	0,3	0,02
4-Nitroanilina	0,01	0,3	0,1
Nitrobenzeno	0,2	0,3	0,3
2-Nitrofenol	0,1	0,2	0,1
4-Nitrofenol	0,01	0,2	0,05
N-nitroso-di- <i>n</i> -propilamina	0,5	0,4	0,03
N-Nitrosodifenilamina	0,01	2,1	2,9
2,2'-Oxibis-(1-cloropropano)	0,01	0,5	0,03
Pentaclorofenol	0,05	0,2	0,1
Fenantreno	0,7	1,2	1,1
Fenol	0,8	0,9	0,3
Pireno	0,6	1,3	0,3
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	0,01	0,4	0,2
2,3,4,6-Tetraclorofenol	0,01	0,4	0,07
2,4,5-Triclorofenol	0,2	0,3	0,2
2,4,6-Triclorofenol	0,2	0,3	0,2

Repetibilidade na matriz

A grande mistura de compostos do método EPA 8270 também foi diluída para uma concentração de 0,4 µg/mL para atuar como um padrão de verificação de calibração, já que o valor de 0,4 µg/mL não foi um ponto de calibração específico. Para testar a repetibilidade da fonte HydroInert no GC/MS/MS com gás de arraste H₂, foi feita uma injeção sanduíche do padrão com 1 µL de uma matriz de solo composta para simular uma amostra de matriz com adição. Essa injeção foi repetida 10 vezes para entender a robustez do método e buscar por aumento, supressão ou potencial contaminação da matriz de solo. A Tabela 7 contém os seguintes dados para cada composto: concentração calculada de 0,4 µg/mL da verificação de calibração em solvente, concentração média das 10 replicatas de 0,4 µg/mL em matriz de solo, o %DPR para as 10 replicatas de injeção da matriz de solo e a porcentagem de recuperação comparando a matriz do solo e as concentrações de solvente.

Compostos com faixas de calibração que não incluíam 0,2 µg/mL ou valores inferiores não foram incluídos na tabela. Para o padrão de solvente de 0,4 µg/mL, apenas cinco compostos ficaram fora da janela de verificação de calibração de ±20%: sulfotep, dimetoato, dialato I, aramite I e 7,12-dimetilbenz[a]antraceno. Os três primeiros compostos foram calibrados com ajustes quadráticos e essa baixa concentração de verificação pode ser o motivo dos altos valores. Normalmente, o padrão de verificação de calibração está mais próximo do ponto médio da curva de calibração, mas neste estudo ele se aproximou dos limites mais baixos com uma concentração na coluna de 0,02 µg/mL. O aramite I está um pouco acima do limite de 20% em 0,481 µg/mL,

enquanto o 7,12-dimetilbenz[a]antraceno é aproximadamente metade da concentração esperada em 0,22 µg/mL. Todos os outros compostos próximos ao 7,12-benz[a]antraceno estão dentro do limite de 20%, e o motivo desse resultado tão baixo não está claro. Para as replicatas de injeção de solo, todos os compostos, exceto dois, apresentam %DPR abaixo de 10% para as replicatas de injeção, indicando que o método é robusto, mesmo ao executar amostras com matriz.

Para concentrações médias na matriz, 17 compostos estão fora do limite de ±20%; 5 desses compostos estão logo acima de 0,48 µg/mL (menos de 0,49 µg/mL), que podem ser pequenos aumentos na intensidade de sinal da matriz. Dez desses compostos estão dentro de 140% da concentração esperada de 0,4 µg/mL; além disso, quando a porcentagem de recuperação é calculada comparando a concentração no solo com a concentração no solvente, apenas seis compostos ficam fora de uma faixa de recuperação de ±20%, o que novamente sugere aumento na intensidade do sinal. O bis(2-etilhexil) ftalato tem uma concentração média relatada de 0,89 µg/mL, sugerindo a presença de bis(2-etilhexil) ftalato na matriz de solo. Por outro lado, o famphur aparenta sofrer supressão pela matriz, pois a concentração média na matriz foi de 0,272 µg/mL, enquanto foi 0,402 µg/mL no solvente. Em resumo, para o teste na matriz de solo, podemos detectar facilmente o padrão de verificação de calibração de 0,4 µg/mL consistentemente na matriz para mais de 85% dos compostos, com valores dentro do requisito de faixa de calibração de ±20%. Normalmente, a verificação da calibração é completa em solvente, onde mais de 95% dos compostos estão dentro do requisito de faixa de calibração de ±20%.

Tabela 7. Comparação da concentração calculada no solvente do padrão de verificação de calibração de 0,4 µg/mL, a concentração média (10 injeções em replicata) do padrão de 0,4 µg/mL na matriz de solo, o %DPR das 10 replicatas de injeção e a porcentagem de recuperação do padrão de 0,4 µg/mL na matriz comparado ao solvente.

Nº	Nome	Concentração calculada (0,4 µg/mL em solvente)	Concentração média na matriz com adição de 0,4 µg/mL	%DPR de 10 replicatas	Recuperação na matriz
1	NDMA	0,45	0,47	1,95%	104%
2	Piridina	0,46	0,45	2,68%	97%
3	2-Picoline	0,45	0,45	2,54%	100%
4	N-nitroso-N-metiletilamina	0,44	0,46	1,75%	106%
5	Metanossulfonato de metila	0,47	0,46	0,31%	99%
6	2-fluorofenol	0,46	0,45	0,94%	99%
7	N-nitroso-N-dietilamina	0,46	0,46	1,37%	100%
8	Metanossulfonato de etila	0,45	0,45	0,68%	99%
9	Fenol-d ₆	0,46	0,45	0,67%	99%
10	Fenol	0,46	0,44	1,73%	96%
11	Anilina	0,46	0,46	1,51%	100%
12	Bis(2-cloroetil)éter	0,46	0,45	0,87%	99%
13	2-Clorofenol	0,44	0,45	1,28%	101%

Nº	Nome	Concentração calculada (0,4 µg/mL em solvente)	Concentração média na matriz com adição de 0,4 µg/mL	%DPR de 10 replicatas	Recuperação na matriz
14	1,3-Diclorobenzeno	0,46	0,46	0,56%	100%
15	1,4-Diclorobenzeno	0,47	0,46	0,57%	98%
16	Álcool benzílico	0,42	0,45	2,08%	108%
17	1,2-Diclorobenzeno	0,47	0,46	0,87%	99%
18	2-Metilfenol (o-cresol)	0,44	0,44	1,50%	99%
19	Bis(2-cloro-1-metiletil)éter	0,47	0,46	4,86%	97%
20	N-Nitrosopirrolidina	0,45	0,47	3,45%	103%
21	4-Metilfenol (p-cresol)	0,40	0,42	1,65%	104%
22	Acetofenona	0,45	0,45	1,71%	100%
23	N-Nitrosodi-n-propilamina	0,42	0,43	5,84%	103%
24	4-Nitrosomorfolina	0,42	0,45	3,11%	107%
25	o-Toluidina	0,47	0,47	1,44%	99%
26	Hexacloroetano	0,44	0,48	2,32%	109%
27	Nitrobenzeno-d ₅	0,43	0,49	2,66%	112%
28	Nitrobenzeno	0,43	0,48	3,02%	110%
29	N-Nitrosopiperidina,	0,42	0,43	2,72%	104%
30	Isoforona	0,43	0,44	1,53%	103%
31	2-Nitrofenol	0,46	0,49	2,06%	106%
32	2,4-Dimetilfenol	0,43	0,43	1,30%	100%
33	Bis(2-Cloroetoxi)metano	0,44	0,44	0,54%	101%
34	2,4-Diclorofenol	0,40	0,43	0,92%	106%
35	1,2,4-Triclorobenzeno	0,46	0,46	0,56%	100%
37	Naftaleno	0,47	0,46	0,66%	98%
38	4-Cloroanilina	0,45	0,46	1,13%	102%
39	2,6-Diclorofenol	0,41	0,44	1,32%	106%
40	Hexaclorobutadieno	0,46	0,46	0,52%	100%
41	p-Fenilenodiamina	0,45	0,44	3,75%	97%
42	N-Nitrosodi-n-butilamina	0,42	0,44	1,67%	104%
43	4-Cloro-3-metilfenol	0,43	0,43	1,45%	101%
44	2-Metilnaftaleno	0,47	0,47	0,60%	99%
45	Hexaclorociclopentadieno	0,41	0,40	3,72%	96%
46	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	0,47	0,47	1,39%	99%
47	2,4,6-Triclorofenol	0,42	0,43	1,47%	103%
48	2,4,5-Triclorofenol	0,41	0,39	4,58%	97%
49	2-fluorobifenil	0,47	0,46	0,74%	99%
50	1-Cloronaftaleno	0,47	0,46	0,78%	98%
51	2-Cloronaftaleno	0,47	0,46	1,55%	98%
52	2-Nitroanilina	0,44	0,53	0,90%	120%
53	Dimetilftalato	0,42	0,44	0,92%	106%
54	2,6-Dinitrotolueno	0,44	0,47	2,90%	106%
55	Acenaftileno	0,44	0,43	2,28%	99%
56	m-Nitroanilina	0,39	0,43	4,35%	112%
57	Acenafteno	0,48	0,46	1,14%	95%
59	Pentaclorobenzeno	0,46	0,45	1,85%	98%
60	4-Nitrofenol	0,37	0,44	3,35%	120%

Nº	Nome	Concentração calculada (0,4 µg/mL em solvente)	Concentração média na matriz com adição de 0,4 µg/mL	%DPR de 10 replicatas	Recuperação na matriz
61	Dibenzofurano	0,47	0,46	0,58%	99%
62	2,4-Dinitrotolueno	0,42	0,44	3,98%	105%
63	1-Naftilamina	0,37	0,47	1,19%	126%
64	2,3,4,6-Tetraclorofenol	0,40	0,42	1,79%	106%
65	2-Naftilamina	0,40	0,44	1,66%	110%
66	Ftalato de dietila	0,41	0,45	1,02%	111%
67	Fluoreno	0,47	0,47	0,82%	101%
68	Tionazina	0,42	0,46	2,38%	109%
69	5-Nitro- <i>o</i> -toluidina	0,40	0,45	8,22%	114%
70	4-Clorofenil-fenil éter	0,48	0,46	1,00%	96%
71	4-Nitroanilina	0,43	0,38	7,92%	88%
72	2-metil-4,6-dinitrofenol (DNOC)	0,46	0,52	5,22%	112%
73	N-Nitrosodifenilamina	0,46	0,46	0,97%	101%
74	Difenilamina	0,45	0,47	0,94%	104%
75	Azobenzeno	0,47	0,50	2,62%	107%
76	2,4,6-Tribromofenol	0,42	0,43	3,11%	104%
77	Sulfotep	0,53	0,52	4,03%	97%
78	Dimetoato	0,64	0,52	12,70%	81%
79	Dialato I	2,70	0,53	2,91%	102%
80	Forato	0,47	0,53	2,47%	111%
81	Fenacetina	0,42	0,44	1,40%	105%
82	4-Bromofenil-fenil éter	0,45	0,44	2,94%	98%
83	Hexaclorobenzeno	0,46	0,46	1,43%	100%
85	Pentacloronitrobenzeno	0,41	0,46	3,62%	111%
86	4-Aminobifenil	0,44	0,45	1,56%	103%
87	Propizamida	0,40	0,43	1,92%	107%
88	Fenantreno	0,48	0,48	0,67%	101%
89	Dinoseb	0,42	0,43	3,59%	103%
90	Disulfotom	0,43	0,48	2,15%	111%
91	Antraceno	0,44	0,46	1,26%	104%
92	Parationa metílica	0,42	0,40	1,25%	94%
93	Di- <i>n</i> -butil ftalato	0,38	0,41	1,25%	106%
94	4-Nitroquinolina-1-óxido	0,42	0,41	11,49%	97%
95	Paration	0,41	0,45	2,50%	112%
96	Fluoranteno	0,47	0,47	0,79%	100%
97	Benzidina	0,42	0,45	7,96%	105%
98	Pireno	0,47	0,48	0,38%	101%
99	<i>p</i> -Terfenil- <i>d</i> ₁₄	0,46	0,46	0,82%	101%
100	Aramite I	0,48	0,51	2,28%	106%
101	Aramite II	0,48	0,50	2,85%	105%
102	<i>p</i> -(Dimetilamino)azobenzeno	0,47	0,51	2,10%	108%
103	Clorbenzilato	0,41	0,45	1,07%	108%
104	Famphur	0,40	0,27	3,75%	68%
105	3,3'-Dimetilbenzidina	0,46	0,47	2,96%	101%
106	Butil benzil ftalato	0,40	0,43	1,32%	109%

Nº	Nome	Concentração calculada (0,4 µg/mL em solvente)	Concentração média na matriz com adição de 0,4 µg/mL	%DPR de 10 replicatas	Recuperação na matriz
107	Benzo[a]antraceno	0,44	0,45	0,31%	101%
108	3,3'-diclorobenzidina	0,41	0,43	2,23%	105%
109	Criseno	0,47	0,47	0,62%	99%
110	Bis(2-etilhexil) ftalato	0,44	0,89	1,80%	205%
111	Di- <i>n</i> -octil ftalato	0,43	0,45	1,37%	104%
112	Benzo[b]fluoranteno	0,44	0,46	1,25%	105%
113	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	0,22	0,40	1,83%	182%
114	Benzo[k]fluoranteno	0,46	0,43	2,74%	94%
115	Benzo[a]pireno	0,41	0,42	2,09%	103%
116	3-Metilcolantreno	0,40	0,41	1,34%	104%
117	Dibenzo[a, j]acridina	0,44	0,46	1,56%	104%
118	Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,41	0,42	1,01%	104%
119	Dibenzo[a,h]antraceno	0,43	0,44	3,11%	103%
120	Benzo[g, h, i]perileno	0,43	0,44	1,87%	104%

Conclusão

Devido à alta sensibilidade alcançada no modo MRM e à inércia da fonte Agilent HydroInert com gás de arraste H₂, 92,5% dos 120 compostos testados foram detectados e calibrados na faixa de calibração normal, de 0,1 a 100 µg/mL, para o método EPA 8270E, e 77 compostos atingiram a faixa de calibração estendida de 0,02 a 100 µg/mL. Além disso, apenas 16 compostos precisaram de ajustes de curva para serem aprovados nos critérios de calibração do método EPA 8270E. Os critérios do método para o método EPA 8270E foram atendidos para calibração inicial em uma faixa de trabalho de 0,02 a 100 µg/mL com uma única corrida de 12 minutos usando gás de arraste H₂ e a fonte HydroInert, mantendo a fidelidade espectral de massas e as transições MRM existentes para compostos suscetíveis à reatividade na presença de H₂.

Referências

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)*, Revisão 4, fevereiro de **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)*, Revisão 4, junho de **2018**.
3. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. A Fast Method for EPA 8270 in MRM Mode Using the 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS, *nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5994-0691EN, **2019**.

www.agilent.com

DE73549906

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
 Impresso nos EUA, 27 de maio de 2022
 5994-4891PTBR