

Análise de compostos orgânicos semivoláteis em água potável no Agilent Intuvo e 5977 com faixa de calibração estendida

Vantagem tecnológica:
GC Agilent 9000 Intuvo com MSD



Autor

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

Introdução

Muitas agências regulatórias governamentais em todo o mundo estabeleceram diretrizes para monitorar contaminantes orgânicos em água potável. A cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC/MS) é uma técnica essencial para quantificar uma série desses contaminantes devido à sua sensibilidade e seletividade¹. Nos Estados Unidos, o Método 525 da Agência de Proteção Ambiental (EPA) detalha os procedimentos para a extração e análise de mais de 100 compostos orgânicos que abrangem várias classes de analitos^{2,3}. Esses analitos incluem pesticidas organoclorados, pesticidas fosforados e nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bifenis policlorados selecionados e outros compostos orgânicos semivoláteis. Além disso, o método pode ser usado para analitos de múltiplos componentes, como toxafeno, aroclors e clordano técnico. A análise dessa série de compostos pode ser difícil devido à diversidade da volatilidade, estabilidade e polaridade do analito.

As versões 525.2 e 525.3 do Método EPA especificam faixas de calibração de 0,1 a 10 ng/μL e de 0,1 a 5 ng/μL para análises de varredura completa, respectivamente. Algumas agências estaduais diminuíram os limites de relatórios, fazendo com que os laboratórios aumentassem o intervalo de calibração para incluir 0,02 ng/μL como um padrão de nível inferior⁴. Alcançar linearidade em uma faixa de 0,02 a 5 ng/μL pode ser difícil para alguns compostos, e a calibração em um intervalo mais amplo não é algo tipicamente experimentado. Isso pode resultar na reanálise de amostras com níveis de concentração maiores que a faixa de calibração, principalmente se o instrumento estiver sendo usado para a análise de amostras que não sejam de água potável fabricada.

Este estudo comparou o efeito do uso de uma placa de descarga de 9 mm na fonte EI inerte com as placas de 3 e 6 mm, em uma faixa de calibração de 0,02 a 15 ng/μL, usando o MSD Agilent 5977 MSD e o GC Agilent 9000 Intuvo. Os resultados mostraram que a faixa linear poderia ser estendida para todos os compostos estudados, mantendo uma sensibilidade suficiente para permitir a detecção da maioria dos padrões de nível inferior e satisfazer os requisitos de calibração especificados no método. A placa de descarga de 9 mm forneceu respostas mais uniformes ao longo da faixa de calibração, particularmente para compostos que podem ser problemáticos devido sua relação com a superfície de adsorção.

Preparo de amostras

Três padrões de múltiplos componentes de 100 ng/μL de semivoláteis (SVM-525), pesticidas organoclorados (PPM-525E) e pesticidas nitrogenados/fosforados (NPM-525C) foram adquiridos da Ultra Scientific e combinados para preparar uma solução estoque. As alíquotas do estoque foram diluídas em acetato

Parte experimental

Instrumentação

Parâmetro	Valor
GC	GC Agilent 9000 Intuvo com trajetória de fluxo de MS simples
MS	MSD Agilent 5977 com fonte EI inerte
Placa de descarga	3, 6 e 9 mm (G2589-20100, G2589-20045 e G3440-20022, respectivamente)
Coluna	Agilent DB-UI 8270D, 30 m × 0,25 mm, 0,25 μm (122-9732-INT)
Liner	Liner splitless de cone único com lâ de vidro Agilent Ultra Inert (5190-2293)

Condições do instrumento

Parâmetro	Valor
Volume de injeção	1 μL
Injetor	Split/Splitless 280 °C Splitless pulsado a 50 psi até 1 minuto Purga de 50 mL/min em 1 minuto Purga do septo alternado para modo de fluxo 3 mL/min
Guard Chip	40 °C por 1 minuto, 25 °C/min até 160 °C 3 minutos, 6 °C/min até 312 °C
Temperatura da coluna	40 °C por 1 minuto, 25 °C/min até 160 °C 3 minutos, 6 °C/min até 312 °C
Temperatura do barramento	245 °C
Fluxo	1,2 mL/min fluxo constante
Temperatura da linha de transferência	270 °C
Placas de descarga	3, 6 ou 9 mm
Temperatura da fonte de íons	320 °C
Temperatura do quadrupolo	200 °C

de etila para preparar os padrões de calibração de 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2,53, 5, 10, e 15,3 ng/μL para a maioria dos compostos (Tabela A1 do apêndice). Os isômeros de permetrina *cis* e *trans* estavam presentes a uma concentração combinada de 200 ng/μL no padrão do pesticida organoclorado. Presumiu-se que a mistura era equimolar, fornecendo concentrações próximas àquelas listadas acima. O pentaclorofenol estava presente a uma concentração 4 vezes maior nas misturas semivoláteis, gerando padrões de calibração 4 vezes maiores em cada nível

de calibração. O MGK-264 estava presente como uma mistura de isômeros, com uma concentração total de 100 ng/μL no padrão do pesticida nitrogenado/fosforado. Foram identificados dois isômeros predominantes. Cada um deles foi quantificado separadamente com uma concentração presumida de metade dos níveis de concentração listados acima. Foram adicionados padrões internos e substitutos (ISM-510) a cada padrão de calibração para fornecer uma concentração de 5 ng/μL em cada nível.

Resultados e discussão

Verificação de desempenho do instrumento

De acordo com o Método 525, o GC/MS deve ser aprovado nos testes de adequação do instrumento antes que as amostras possam ser analisadas. O teste de adequação inclui o padrão de verificação de desempenho do instrumento (IPC), que contém DFTPP, endrin e 4,4'-DDT como uma validação do tuning do MSD e da inércia da trajetória de fluxo. Os resultados da determinação de IPC no Intuvo e no 5977 já haviam sido publicados anteriormente⁵.

No Método 525.2, a resolução cromatográfica deve ser demonstrada para os isômeros selecionados. Para o antraceno e fenantreno, é necessária a separação na linha de base. Para o benz[a]antraceno e criseno, é necessária uma resolução mínima inferior a 25%. A resolução é medida como a razão entre a altura do vale e a média das alturas dos dois compostos para uma solução de concentração média. A Figura 1A

mostra a separação alcançada para todos os compostos-alvo na concentração intermediária de 2,5 ng/ μ L e padrões internos e substitutos a 5 ng/ μ L. A Figura 1B mostra um cromatograma de íons extraídos (EIC) de antraceno e fenantreno (m/z 178); a Figura 1C mostra um EIC de benz[a]antraceno e criseno (m/z 228). Para ambos os pares de isômeros, a separação na linha de base foi alcançada.

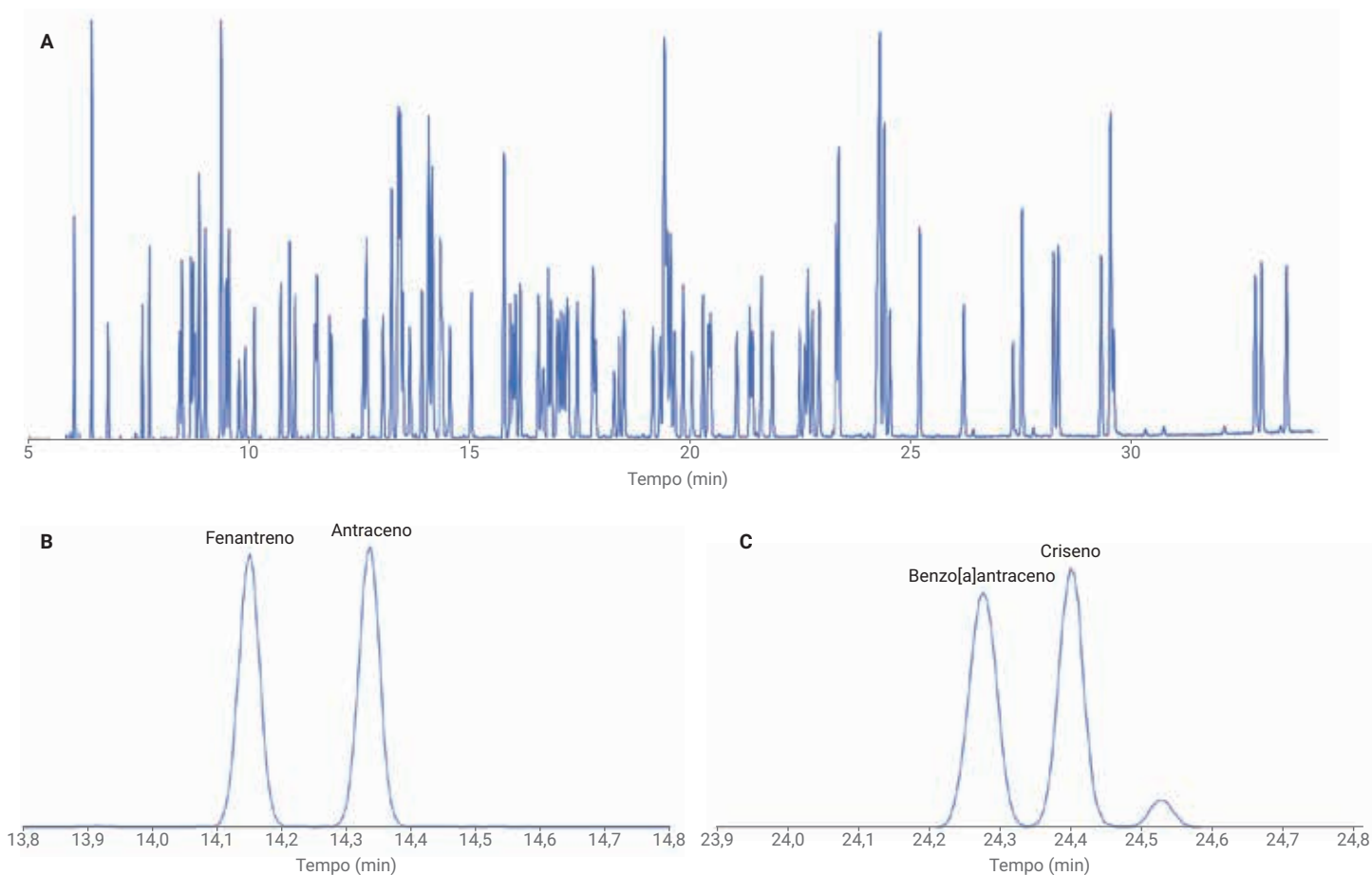


Figura 1. Cromatograma de íons totais mostrando a separação de todos os compostos-alvo, padrões internos e substitutos (A). Cromatogramas de íons extraídos mostrando a resolução na linha de base do fenantreno e antraceno (B) e benz[a]antraceno e criseno (C).

Comparação de placas de descarga de EI

A resposta, a linearidade e a razão sinal-ruído (S/N) foram comparadas para as placas de descarga com diâmetros de 3, 6 e 9 mm na fonte EI inerte. As diferenças de desempenho generalizadas podem ser ilustradas ao examinar os resultados de três compostos-alvo: 2,3-diclorobifenil, *bis*(2-etilhexil) ftalato e benzo[ghi]perileno. Estes compostos foram selecionados porque têm uma polaridade baixa a intermediária, são não reativos e não lábeis. No entanto, os compostos variam em tamanho, pressão de vapor, ponto de ebulição e polarizabilidade (Tabela 1).

A Figura 2 mostra a resposta relativa para cada um dos compostos-alvo selecionados em cada nível de calibração para as placas de 3 e 6 mm normalizadas à placa de 9 mm (ou seja, a razão da área do pico do íon extraído). As linhas tracejadas na Figura 2 são a média das respostas normalizadas ao longo da faixa de calibração. Tal como previsto, a resposta relativa foi atenuada para as placas de abertura maiores. Em média, a resposta diminuiu em um fator de aproximadamente 1,5 entre as lentes de 3 a 6 mm e em um fator de aproximadamente

1,9 entre as lentes de 6 a 9 mm. O gráfico também revela uma variação na resposta relacionada ao diâmetro da placa de descarga e ao composto-alvo. Isto foi investigado em maiores detalhes ao observar o efeito desta variação na calibração.

De acordo com o Método 525, a calibração, seja por meio da regressão ou do fator de resposta médio, é considerada aceitável, desde que os critérios de aceitação sejam cumpridos. Para calibrações usando o fator de resposta médio, o desvio padrão

relativo (RSD) nos fatores de resposta deve ser menor que 30%. Para os dois métodos de calibração, a concentração calculada deve ser de até 30% da concentração real em cada nível. A Tabela 2 lista o fator de resposta médio, o desvio padrão e o RSD de cada composto-alvo selecionado para cada diâmetro da placa de descarga, em uma faixa de calibração de 0,02 a 15 ng/μL. A Figura 3 mostra o erro na concentração calculada em cada nível de calibração para cada placa de descarga.

Tabela 1. Propriedades físicas dos compostos-alvo selecionados.

Composto-alvo	Fórmula molecular	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (Torr) [9]	Polarizabilidade (cm ³) [10]	Área de superfície da seção transversal (Å ²) [11]
2,3-Diclorobifenil	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	172 [6]	1,29 × 10 ⁻³	24 × 10 ⁻²⁴	227,13
Benzo[ghi]perileno	C ₂₂ H ₁₂	550 [7]	1,12 × 10 ⁻⁹	40 × 10 ⁻²⁴	276,58
<i>bis</i> (2-etilhexil) ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O	386 [8]	3,95 × 10 ⁻⁶	45 × 10 ⁻²⁴	484,54

Tabela 2. Fatores de resposta médios e desvios para os alvos selecionados.

	2,3-Diclorobifenil			Benzo[ghi]perileno			<i>bis</i> (2-etilhexil) ftalato		
	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm
Fator de resposta médio	0,804	0,756	0,730	0,830	0,946	0,974	0,531	0,806	0,962
Desvio padrão	0,033	0,038	0,035	0,162	0,103	0,051	0,202	0,090	0,063
%RSD	4,13	4,99	4,84	19,53	10,90	5,20	38,13	11,14	6,54

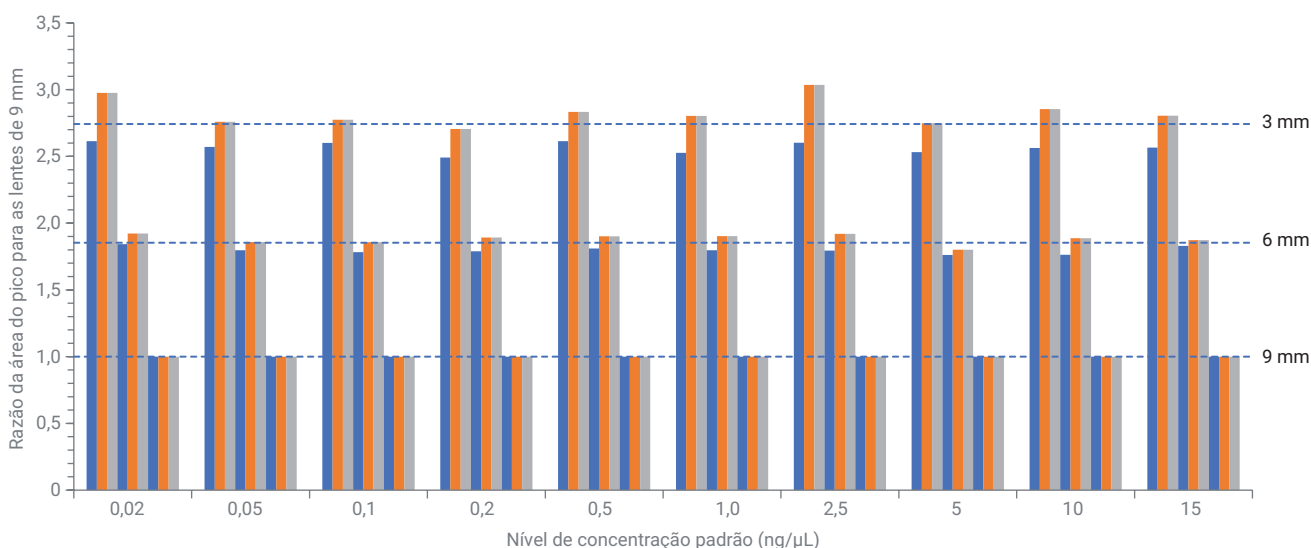


Figura 2. Comparação de respostas para os compostos-alvo selecionados 2,3-diclorobifenil (azul), benzo[ghi]perileno (laranja) e *bis*(2-etilhexil) ftalato (cinza). A resposta normalizada média em todos os compostos e a concentração para cada diâmetro de placa são exibidas como linhas tracejadas.

Vários efeitos são visíveis nestes resultados de calibração. Para o 2,3-diclorobifenil, os fatores de resposta médios (Tabela 2) diminuiram ligeiramente entre as placas de 3 a 9 mm, mas ainda se encontram dentro de dois desvios padrão. O que indica que a diferença na média é provavelmente insignificante. Mais importante ainda, para cada placa de descarga, as calibrações satisfizeram os critérios de erro calculado e RSD do fator de resposta médio (Figura 3A). Basicamente, não foram observadas diferenças no desempenho de calibração, independentemente do diâmetro da placa de descarga. Para o benzo[ghi]perileno, os resultados foram bastante diferentes. Este composto foi o último eluidor na lista de alvos, com um ponto de ebulição relativamente alto e uma baixa pressão de vapor (Tabela 1). Tal como referido na Tabela 2 e na Figura 3B, houve uma diferença considerável nos resultados de calibração com base na seleção do diâmetro da placa de descarga. O RSD no fator de resposta médio e os erros calculados em cada nível de calibração diminuiu entre as placas de 3 e 9 mm. Foi observada uma tendência parecida, porém com efeito intensificado para o *bis*(2-etilhexil) ftalato. Este composto falhou nos critérios de concentração calculada e RSD com a placa de descarga de 3 mm. Curiosamente, o *bis*(2-etilhexil) ftalato possui um ponto de ebulição inferior e uma pressão de vapor superior que o benzo[ghi]perileno, porém possui uma polarizabilidade superior e uma área de superfície de seção transversal maior (Tabela 1). Isso sugere que a não linearidade observada não está rigorosamente relacionada à volatilidade, mas que é também dependente da predisposição da interação entre o analito e a superfície da placas de descarga.

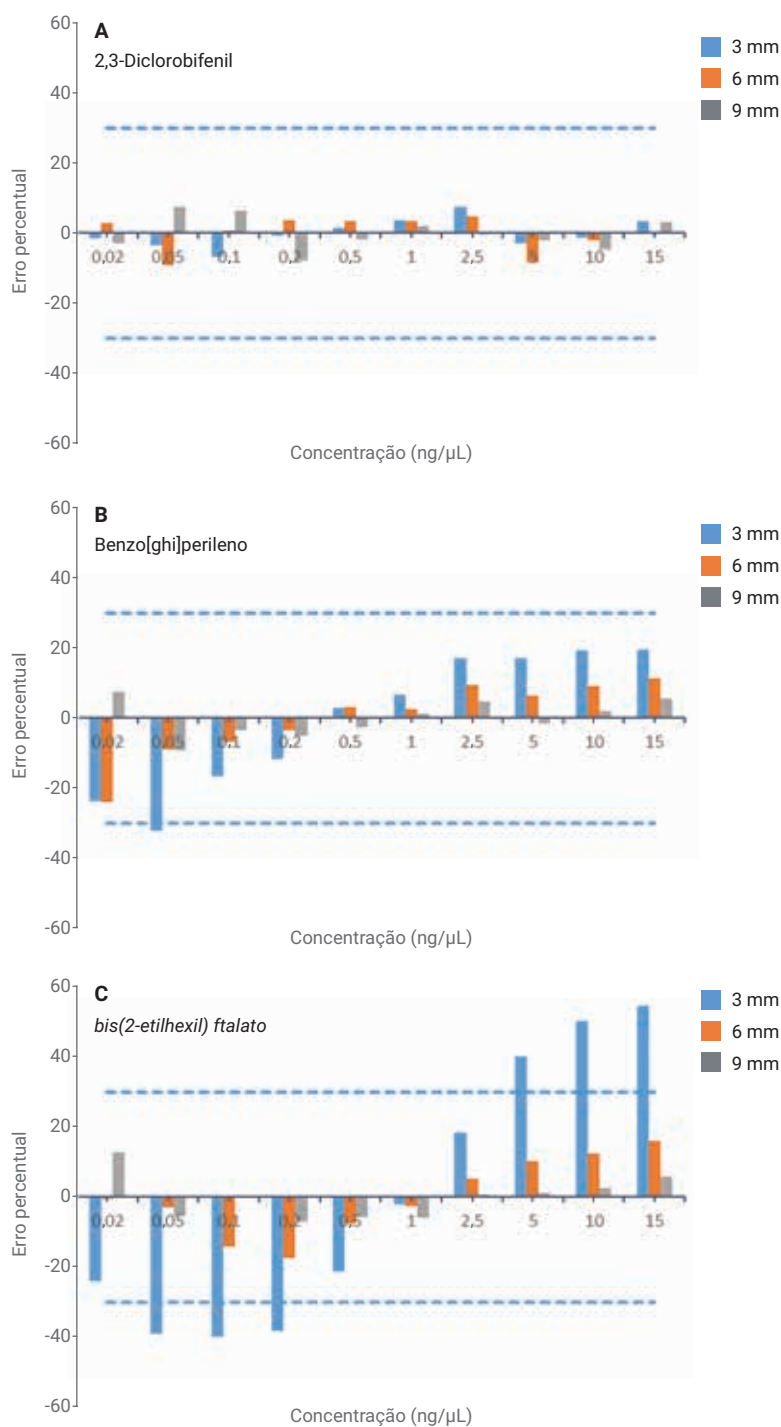


Figura 3. Erros em concentrações calculadas com base nos fatores de resposta médios em cada nível de calibração para o 2,3-diclorobifenil (A), benzo[ghi]perileno (B) e *bis*(2-etilhexil) ftalato (C) para as placas de descarga com 3 mm (azul), 6 mm (laranja) e 9 mm (cinza) de diâmetro.

Foi calculado o S/N de pico a pico de cada composto-alvo a 0,02 ng/μL para as três aberturas (Tabela 3). Somente o 2,3-diclorobifenil mostra uma tendência clara de S/N reduzido com uma abertura de descarga aumentada. É possível que o efeito de adsorção esteja encobrindo uma tendência clara no S/N para o benzo[ghi]perileno e o bis(2-etilhexil) ftalato.

Calibração da faixa linear estendida (placa de descarga de 9 mm)

Com a placa de descarga de 9 mm instalada, uma faixa de calibração estendida de 0,02 a 15 ng/μL foi comparada às calibrações de 0,1 a 10 ng/μL (conforme especificado no Método 525.2) e de 0,1 a 5 ng/μL (conforme especificado no Método 525.3) para todos os 101 compostos-alvo. O esquema de calibração seguiu os requisitos do método e a abordagem típica usada em laboratórios ambientais. Na primeira passagem, foi feita uma tentativa de calibração usando todos os 10 níveis de calibração com base no fator de resposta médio. Se um desvio padrão inferior a 30% de RSD no fator de resposta médio fosse alcançado, verificava-se que a concentração calculada em cada nível estava dentro de 30% do valor real. Em caso de falha da concentração calculada

quanto aos critérios de limite de 30% ou de 30% de RSD, os níveis de calibração da extremidade mais baixa eram removidos até que os requisitos fossem cumpridos. Se o número mínimo de cinco pontos de calibração não fosse alcançado ao remover os níveis, era utilizada a regressão linear ponderada. A concentração calculada de todos os níveis deve estar dentro de 30% do valor real.

A Figura 4 mostra a comparação de RSDs para cada uma das três faixas de calibração para todos os compostos-alvo com base no fator de resposta médio, exceto para o endrin e o sulfato de endosulfan. O endrin requer regressão

linear ponderada para cada uma das três faixas de calibração e o sulfato de endosulfan requer regressão linear ponderada para a faixa 0,02 a 15 ng/μL (Tabela A2 do Apêndice). A Tabela 4 lista a média e os desvios padrão em RSDs para cada uma das faixas de calibração. A distribuição de RSDs para as calibrações de até 5 e 10 ng/μL demonstrou-se indistinguível, enquanto a calibração de até 15 ng/μL revelou um leve aumento no RSD médio. Nos três casos, a calibração foi alcançada com sucesso, com base nos critérios do método. (Os fatores de resposta para todos os alvos estão listados na Tabela A1 do Apêndice.)

Tabela 3. S/N de alvos selecionados.

DI da placa de descarga (mm)	2,3-Diclorobifenil	Benzo[ghi]perileno	bis(2-etilhexil) ftalato
3	23,7	43,4	18,7
6	20,7	26,4	36,2
9	13,4	26,0	22,8

Tabela 4. Características das três faixas de calibração.

Faixa de calibração (ng/μL)	RSD médio nos fatores de resposta	Desvios padrão nos fatores de resposta do RSD médio	Alvos que requerem regressão linear ponderada
0,02–15	8,38	3,51	Endrin, sulfato de endosulfan
0,1–10	6,69	3,42	Endrin
0,1–5	6,64	3,30	Endrin

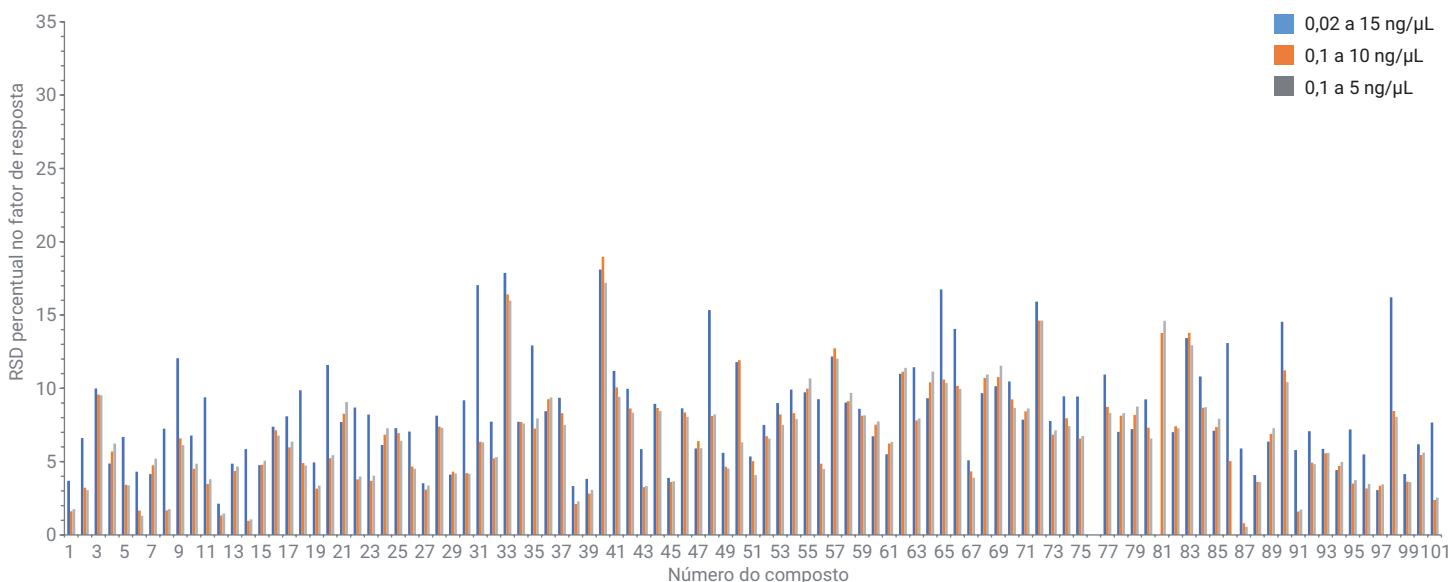


Figura 4. Comparação de RSDs percentuais para faixas de calibração de 0,02 a 15 ng/μL (azul), 0,1 a 10 ng/μL (laranja) e 0,1 a 5 ng/μL (cinza). (As identificações de compostos estão listadas na Tabela A1 do Apêndice).

Conclusões

Os requisitos de calibração para as análises de compostos orgânicos semivoláteis em água potável seguindo o Método 525 da EPA podem ser alcançados usando o Intuvo e o 5977. Aumentar o diâmetro da placa de descarga na fonte EI, de 3 para 9 mm, ampliou a faixa dinâmica quantitativa, permitindo uma calibração de 0,02 a 15 ng/µL para a maioria dos compostos.

Referências

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 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; *et al.* Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – Water Quality Standard, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, **2016**.
5. Estudo de estabilidade com endrin e DDT pelo método de água potável 525.2 da Agência de Proteção Ambiental no Intuvo, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5991-9277PTBR, **2018**.
6. de Crauw, Th. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. **1931**, 50(9), 753-855.
7. Katsoyiannis, A. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45(20), 8897-8906.
8. Gartner, S. J. *Agric. Food Chem.* **2009**, 57(22), 10675-10681.
9. Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.
10. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (acessado em 18 de abril de **2018**).
11. Spartan '16, Version 2.0.7, 64-bit for Windows and Linux, Wavefunction, Inc. Irvine, CA, August 1, **2017**.

Apêndice A

Tabela A1. Tempos de retenção, fatores de resposta, fatores de resposta médio e %RSD para compostos-alvo de 0,02 a 15 ng/μL.

	Composto	Tempo de retenção (min)	Nível de concentração (ng/μL)										Média	%RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1)	7 (2,53)	8 (5)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isoforona	6,026	1,415	1,229	1,399	1,370	1,352	1,331	1,342	1,365	1,353	1,347	1,350	3,69
2	Diclorvos	6,791	0,924	0,720	0,787	0,773	0,832	0,803	0,817	0,835	0,843	0,853	0,819	6,61
3	Hexaclorociclopentadieno	7,572	0,308	0,335	0,287	0,345	0,353	0,357	0,372	0,382	0,390	0,396	0,352	9,99
4	EPTC	7,732	0,438	0,454	0,507	0,420	0,445	0,454	0,459	0,460	0,458	0,458	0,455	4,87
5	Mevinfós	8,417	0,829	0,674	0,851	0,778	0,822	0,792	0,830	0,836	0,850	0,850	0,811	6,68
6	Butilato	8,470	NA	0,750	0,680	0,676	0,666	0,684	0,661	0,666	0,652	0,657	0,677	4,32
7	Vernolato	8,690	NA	0,516	0,570	0,495	0,497	0,529	0,525	0,524	0,527	0,524	0,523	4,15
8	Dimetilftalato	8,738	1,670	1,580	1,420	1,427	1,373	1,373	1,379	1,382	1,375	1,374	1,435	7,25
9	Etridiazole	8,775	0,259	0,214	0,170	0,199	0,180	0,189	0,188	0,201	0,206	0,209	0,202	12,05
10	2,6-Dinitrotolueno	8,861	0,320	0,330	0,306	0,265	0,278	0,283	0,292	0,280	0,291	0,302	0,295	6,78
11	Pebulato	8,872	0,641	0,512	0,491	0,531	0,474	0,495	0,490	0,496	0,494	0,490	0,511	9,39
12	Acenaftileno	9,005	1,999	1,850	1,952	1,933	1,879	1,951	1,923	1,948	1,928	1,932	1,930	2,13
13	Chloroneb	9,481	0,473	0,474	0,528	0,554	0,513	0,506	0,483	0,505	0,503	0,502	0,504	4,86
14	2-Clorobifenil (BZ #1)	9,546	1,299	1,116	1,117	1,084	1,093	1,092	1,088	1,093	1,094	1,083	1,116	5,86
15	Tebutiuron	9,776	0,492	0,474	0,531	0,454	0,499	0,496	0,511	0,493	0,515	0,531	0,499	4,76
16	2,4-Dinitrotolueno	9,909	0,313	0,353	0,301	0,328	0,342	0,345	0,357	0,367	0,374	0,379	0,346	7,38
17	Molinato	10,107	0,813	0,671	0,765	0,667	0,643	0,662	0,670	0,667	0,656	0,656	0,687	8,09
18	Dietilftalato	10,717	1,771	1,466	1,465	1,492	1,367	1,370	1,359	1,325	1,314	1,295	1,423	9,87
19	Fluoreno	10,915	1,471	1,507	1,419	1,407	1,367	1,298	1,335	1,341	1,336	1,326	1,381	4,94
20	Propacloro	11,038	0,946	0,774	0,766	0,667	0,737	0,688	0,681	0,687	0,676	0,687	0,731	11,59
21	Etoprofós	11,492	NA	NA	0,214	0,270	0,212	0,229	0,233	0,235	0,233	0,239	0,233	7,70
22	Cicloato	11,535	1,043	1,288	1,105	1,006	0,998	0,999	1,020	1,017	0,996	1,000	1,047	8,69
23	Clorprofame	11,819	0,499	0,445	0,390	0,430	0,383	0,398	0,400	0,407	0,402	0,414	0,417	8,21
24	Trifluralina	11,878	NA	0,257	0,291	0,248	0,237	0,250	0,251	0,256	0,268	0,271	0,259	6,13
25	alfa-BHC	12,584	0,252	0,251	0,313	0,276	0,281	0,279	0,265	0,263	0,253	0,251	0,268	7,28
26	2,3-Diclorobifenil (BZ #5)	12,653	0,864	0,956	0,883	0,852	0,819	0,800	0,794	0,790	0,777	0,769	0,830	7,05
27	Hexaclorobenzeno	12,680	0,413	0,405	0,436	0,436	0,450	0,415	0,441	0,413	0,429	0,414	0,425	3,53
28	Atraton	13,038	NA	0,239	0,191	0,191	0,203	0,200	0,227	0,220	0,224	0,227	0,214	8,14
29	Simazina	13,231	0,147	0,153	0,146	0,138	0,143	0,136	0,150	0,150	0,152	0,153	0,147	4,12
30	Prometon	13,231	0,159	0,207	0,216	0,206	0,205	0,201	0,218	0,223	0,222	0,224	0,208	9,18
31	beta-BHC	13,364	0,193	0,121	0,131	0,113	0,117	0,120	0,129	0,131	0,133	0,131	0,132	17,04
32	Atrazina	13,381	0,270	0,223	0,219	0,209	0,209	0,221	0,237	0,233	0,233	0,237	0,229	7,73
33	Pentaclorofenol ^f	13,423	0,104	0,105	0,103	0,108	0,121	0,126	0,150	0,150	0,155	0,157	0,128	17,86
34	Propazina	13,493	0,214	0,182	0,187	0,187	0,196	0,196	0,218	0,222	0,220	0,217	0,204	7,72
35	gamma-BHC	13,648	0,181	0,159	0,153	0,125	0,129	0,127	0,128	0,137	0,134	0,133	0,141	12,92
36	Pronamide	13,915	0,379	0,341	0,299	0,342	0,348	0,350	0,387	0,388	0,388	0,392	0,361	8,43
37	Clorotalonil	14,140	0,247	0,223	0,255	0,235	0,239	0,258	0,279	0,282	0,292	0,290	0,260	9,35

38	Fenantreno	14,151	1,183	1,220	1,165	1,137	1,130	1,094	1,108	1,146	1,120	1,117	1,142	3,33
39	Antraceno	14,338	1,257	1,121	1,220	1,162	1,134	1,124	1,133	1,162	1,147	1,143	1,160	3,82
40	Metil-paraoxon	14,370	0,186	0,191	0,150	0,169	0,178	0,184	0,221	0,236	0,250	0,258	0,202	18,10
41	Terbacil	14,397	0,092	0,077	0,089	0,085	0,089	0,082	0,100	0,103	0,105	0,107	0,093	11,18
42	delta-BHC	14,557	0,136	0,103	0,104	0,113	0,126	0,118	0,127	0,131	0,134	0,133	0,122	9,97
43	2,4,5-triclorobifenil	15,028	0,367	0,337	0,304	0,325	0,300	0,311	0,318	0,324	0,324	0,323	0,323	5,85
44	Alaclor	15,771	0,304	0,253	0,281	0,238	0,270	0,266	0,299	0,301	0,307	0,312	0,283	8,95
45	Simetrina	15,910	NA	0,303	0,324	0,308	0,308	0,309	0,329	0,333	0,330	0,333	0,320	3,88
46	Heptacloro	15,985	0,185	0,158	0,135	0,170	0,149	0,164	0,158	0,164	0,174	0,174	0,163	8,64
47	Ametrina	16,050	NA	0,245	0,236	0,221	0,236	0,235	0,258	0,257	0,263	0,259	0,246	5,90
48	Prometrina	16,151	0,278	0,297	0,186	0,189	0,216	0,212	0,223	0,225	0,227	0,227	0,228	15,34
49	Terbutrina	16,558	0,280	0,238	0,260	0,253	0,250	0,240	0,264	0,273	0,272	0,271	0,260	5,60
50	Bromacil	16,670	0,266	0,256	0,212	0,223	0,225	0,219	0,247	0,245	0,295	0,290	0,248	11,79
51	Dibutil ftalato	16,788	1,445	1,298	1,318	1,310	1,297	1,268	1,389	1,407	1,454	1,452	1,364	5,35
52	2,2',4,4'-Tetraclorobifenil (BZ #47)	16,857	0,197	0,180	0,190	0,194	0,196	0,202	0,222	0,218	0,221	0,221	0,204	7,51
53	Metolacloro	16,996	0,568	0,493	0,520	0,523	0,545	0,549	0,593	0,627	0,631	0,636	0,568	8,99
54	Clorpirifós	17,071	0,196	0,158	0,161	0,139	0,155	0,148	0,168	0,173	0,176	0,177	0,165	9,91
55	Aldrina	17,135	NA	0,158	0,212	0,194	0,181	0,160	0,167	0,172	0,173	0,173	0,177	9,72
56	DCPA	17,205	0,210	0,181	0,234	0,220	0,229	0,220	0,241	0,244	0,248	0,249	0,228	9,25
57	Cianazina	17,237	0,064	0,054	0,044	0,052	0,048	0,049	0,060	0,058	0,061	0,060	0,055	12,17
58	Triadimefon	17,435	0,187	0,176	0,176	0,135	0,151	0,157	0,166	0,174	0,171	0,173	0,167	9,02
59	Difenamida	17,804	0,828	0,670	0,685	0,656	0,688	0,705	0,793	0,794	0,788	0,783	0,739	8,61
60	MGK-264a ⁺	17,857	NA	0,311	0,303	0,260	0,287	0,292	0,319	0,323	0,320	0,316	0,303	6,73
61	MGK-264b ⁺	18,264	NA	0,232	0,210	0,240	0,229	0,216	0,241	0,246	0,245	0,240	0,233	5,50
62	Heptacloro epóxido	18,392	NA	0,059	0,055	0,062	0,066	0,064	0,076	0,072	0,074	0,073	0,067	10,99
63	2,2',3',4,6-Pentaclorobifenil (BZ #98)	18,510	0,143	0,105	0,131	0,138	0,141	0,132	0,156	0,157	0,155	0,156	0,141	11,44
64	gama-Clordano	19,152	0,096	0,099	0,085	0,113	0,096	0,099	0,114	0,109	0,110	0,111	0,103	9,32
65	Tetraclorvinfos	19,323	0,366	0,199	0,242	0,254	0,258	0,259	0,307	0,306	0,308	0,304	0,280	16,74
66	Butaclor	19,441	0,361	0,314	0,256	0,224	0,243	0,252	0,287	0,291	0,293	0,291	0,281	14,05
67	Pireno	19,483	1,412	1,232	1,249	1,297	1,242	1,244	1,337	1,355	1,374	1,373	1,311	5,09
68	alfa-Clordano	19,553	NA	0,083	0,069	0,075	0,086	0,076	0,090	0,090	0,090	0,090	0,083	9,67
69	Endosulfan	19,558	NA	NA	0,049	0,037	0,042	0,037	0,047	0,046	0,046	0,046	0,044	10,15
70	trans-Nonaclor	19,644	NA	0,088	0,091	0,096	0,100	0,097	0,112	0,112	0,115	0,116	0,103	10,47
71	Napropamida	19,836	0,538	0,529	0,537	0,496	0,546	0,542	0,622	0,611	0,608	0,609	0,564	7,86
72	Triciclazol	20,045	0,180	0,227	0,213	0,194	0,235	0,238	0,279	0,282	0,284	0,278	0,241	15,91
73	4,4'-DDE	20,291	0,283	0,227	0,258	0,225	0,250	0,236	0,264	0,273	0,266	0,268	0,255	7,77
74	Dieldrin	20,409	NA	0,180	0,197	0,190	0,207	0,209	0,226	0,230	0,234	0,234	0,212	9,45
75	2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenil (BZ #154)	20,462	0,185	0,138	0,131	0,154	0,148	0,148	0,158	0,157	0,159	0,156	0,153	9,45
76	Endrin	21,061	Regressão linear											
77	Clorbenzilato	21,350	0,275	0,260	0,279	0,317	0,307	0,287	0,340	0,340	0,349	0,352	0,310	10,94
78	4,4'-DDD	21,607	0,438	0,450	0,397	0,432	0,436	0,454	0,497	0,488	0,489	0,481	0,456	7,03
79	Endrin aldeído	21,869	NA	0,143	0,127	0,153	0,128	0,127	0,147	0,147	0,146	0,146	0,140	7,22
80	Norflurazon	22,484	0,271	0,214	0,250	0,248	0,238	0,258	0,276	0,282	0,289	0,288	0,261	9,25

81	Sulfato de endosulfan	22,607	Regressão linear											
			0,560	0,553	0,530	0,555	0,552	0,550	0,624	0,627	0,626	0,632	0,581	7,00
82	Butil benzil ftalato	22,677	0,302	0,344	0,293	0,290	0,311	0,320	0,373	0,392	0,399	0,408	0,343	13,43
83	4,4'-DDT	22,778	0,480	0,658	0,536	0,546	0,591	0,593	0,651	0,662	0,656	0,663	0,604	10,81
84	Hexazinona	22,928	0,480	0,658	0,536	0,546	0,591	0,593	0,651	0,662	0,656	0,663	0,604	10,81
85	bis(2-Etilhexil) adipato	23,308	0,510	0,478	0,445	0,529	0,549	0,548	0,551	0,550	0,550	0,552	0,526	7,11
86	2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenil (BZ #171)	24,238	0,081	0,070	0,096	0,105	0,097	0,104	0,111	0,105	0,105	0,105	0,098	13,08
87	Benzo[a]antraceno	24,276	NA	1,395	1,189	1,194	1,190	1,181	1,182	1,177	1,166	1,180	1,206	5,90
88	Criseno	24,399	1,217	1,251	1,243	1,175	1,183	1,125	1,150	1,139	1,124	1,135	1,174	4,08
89	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octaclorobifenil (BZ #200)	24,410	NA	0,120	0,144	0,117	0,131	0,125	0,131	0,124	0,123	0,124	0,126	6,37
90	Metoxicloro	24,527	0,508	0,571	0,570	0,570	0,657	0,672	0,706	0,731	0,762	0,789	0,654	14,54
91	bis(2-etilhexil) ftalato	25,207	NA	1,013	0,866	0,840	0,875	0,848	0,875	0,870	0,868	0,886	0,882	5,79
92	Fenarimol	26,201	NA	0,204	0,160	0,165	0,170	0,179	0,177	0,181	0,183	0,182	0,178	7,07
93	cis-Permetrina	27,309	0,425	0,456	0,369	0,402	0,427	0,396	0,419	0,428	0,432	0,438	0,419	5,87
94	trans-Permetrina	27,533	0,933	0,902	0,843	0,924	0,959	0,946	0,965	0,961	0,965	0,988	0,938	4,42
95	Benzo[b]fluoranteno	28,250	0,909	1,024	1,045	1,099	1,137	1,109	1,165	1,137	1,141	1,148	1,091	7,19
96	Benzo[k]fluoranteno	28,352	1,336	1,166	1,084	1,199	1,149	1,142	1,184	1,160	1,153	1,163	1,174	5,49
97	Benzo[a]pireno	29,320	1,069	1,113	1,014	1,085	1,047	1,081	1,114	1,101	1,107	1,112	1,084	3,06
98	Fluridone	29,598	0,365	0,345	0,441	0,488	0,473	0,496	0,539	0,547	0,556	0,570	0,482	16,21
99	Indeno[1,2,3-cd]pireno	32,812	0,897	0,973	0,923	0,959	0,939	0,954	1,006	1,006	1,004	1,013	0,967	4,15
100	Dibenzo[a,h]antraceno	32,951	0,866	0,949	0,885	0,931	0,967	0,984	1,025	1,023	1,020	1,031	0,968	6,18
101	Benzo[ghi]perileno	33,524	0,833	0,911	1,075	1,075	1,009	1,025	1,053	1,043	1,033	1,033	1,009	7,67

† Níveis de concentração de pentaclorofenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2, 4, 10, 20, 40 e 60 ng/μL

‡ Níveis de concentração estimada de MGK-264a e b: 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5 e 7,67 ng/μL

Tabela A2. Tempos de retenção e concentrações calculadas para alvos usando regressão linear.

	Composto	Tempo de retenção (min)	Nível de concentração (ng/μL)									
			0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2,53	5	10	15,3
76	Endrin	21,061	NA	NA	0,11	0,24	0,43	0,87	2,32	4,93	9,86	15,89
y = 0,011191x - 6,052770 × 10 ⁻⁴ ; ponderação de 1/x; R ² = 0,9976												
81	Sulfato de endosulfan	22,607	NA	0,05	0,11	0,16	0,52	0,92	2,59	5,06	10,06	15,23
y = 0,013896x - 3,895983 × 10 ⁻⁴ ; ponderação de 1/x; R ² = 0,9994												

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
 Impresso nos EUA, 28 de agosto de 2018
 5994-0013PTBR