

Análise de compostos orgânicos semivoláteis em água potável no GC Agilent 8890 e GC/MSD 5977 com faixa de calibração estendida

Autor

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

Resumo

Esta nota de aplicação acoplou um GC Agilent 8890 com um MSD Agilent 5977 para analisar compostos orgânicos semivoláteis em fontes de água potável de acordo com o método 525 da Agência de Proteção Ambiental (EPA). Este fluxo de trabalho gerou resultados que atenderam aos critérios de calibração do método 525 e demonstraram que este sistema é suficientemente sensível para detectar a maioria dos padrões de nível inferior analisados.

Introdução

Agências governamentais desenvolveram diretrizes para monitorar contaminantes orgânicos em água potável. A cromatografia gasosa com detecção seletiva de massas (GC/MSD) é uma técnica crucial para quantificar muitos desses contaminantes devido a sua sensibilidade e seletividade¹. Nos Estados Unidos, o método EPA 525 (versões 525.2 e 525.3) detalha os procedimentos para a extração e análise de mais de 100 compostos orgânicos em uma variedade de tipos de analito. Estes incluem hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), pesticidas organoclorados, pesticidas de nitrogênio e fósforo, bifenilos policlorados selecionados e outros compostos orgânicos semivoláteis selecionados^{2,3}. Os métodos também podem ser aplicados a análises de múltiplos componentes, como toxafeno, aroclors e clordano técnico. Os compostos citados nos métodos EPA exibem uma ampla gama de polaridade, volatilidade e estabilidade do analito e pode ser um desafio para analisar.

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, respectivamente. Algumas agências estaduais diminuíram os limites de relatórios, exigiram que os laboratórios ampliem o intervalo de calibração para incluir 0,02 ng/μL como um padrão de nível inferior⁴. O grande intervalo dinâmico (0,02–15 ng/μL) pode dificultar a linearidade de alguns compostos e a calibração em intervalos mais amplos não é normalmente tentada. Se as amostras tiverem concentrações acima da faixa de calibração, elas podem precisar de reanálise, especialmente para sistemas sendo usados para análise de amostras fora da água potável fabricada. Trabalhos anteriores, concluídos em um GC Agilent 9000 Intuvo e um MSD Agilent 5977, estudaram os efeitos do diâmetro da placa de descarga nos compostos do método EPA 525 e a faixa linear estendida⁵.

Este estudo testa a capacidade do GC Agilent 8890 combinado com um MSD 5977 para calibrar em uma faixa de 0,02 a 15 ng/μL. Os resultados mostram que a faixa linear pode ser estendida para todos os compostos estudados, mantendo uma sensibilidade suficiente para a detecção dos padrões de nível inferior e cumprindo os requisitos de calibração especificados nos métodos de água potável.

Parte experimental

Preparo de amostras

Três padrões de múltiplos componentes de semivoláteis (SVM-525), pesticidas organoclorados (PPM-525E) e pesticidas nitrogenados/fosforados (NPM-525C) foram adquiridos da Agilent, anteriormente Ultra Scientific, em concentrações de 100 ng/μL e combinados para formar uma solução estoque. As alíquotas da solução estoque foram diluídas em acetato de etila para preparar os padrões de calibração de 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,53, 5,0, 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 nos padrões do pesticida organoclorado. A mistura foi assumida como equimolar, o que

proporciona concentrações próximas das listadas anteriormente. O pentaclorofenol estava presente a uma concentração quatro vezes maior nas misturas semivoláteis. O MGK-264 estava presente como uma mistura de isômeros com uma concentração total de 100 ng/μL no padrão do pesticida nitrogenado/fosforado e foram identificados dois isômeros predominantes. Cada um deles foi quantificado separadamente com uma concentração presumida de metade dos níveis de concentração listados acima. O alacloro e a atrazina existem em duas misturas (pesticidas organoclorados e pesticidas de nitrogênio/fósforo), resultando em padrões de calibração duas vezes maiores em cada nível de calibração. Para fornecer uma concentração de 5 ng/μL em cada nível de calibração, foram adicionados padrões internos e substitutos (ISM-510) a cada padrão de calibração.

Trabalhos anteriores sobre o EPA 525 com um GC/MSD 9000C Intuvo testaram diferentes tamanhos de placa de descarga: 3, 6 e 9 mm. Estudos indicaram que uma placa de descarga de 9 mm seria mais ideal que a placa de 3 mm, já que o aumento do diâmetro estava correlacionado com melhores resultados em uma faixa dinâmica maior⁵. Com base no trabalho anterior, este estudo se concentrou no uso da placa de descarga de 9 mm.

Instrumentação

Tabela 1. Instrumentação e consumíveis do GC e MSD.

Parâmetro	Valor
GC	GC 8890
MS	GC/MSD 5977 com fonte EI inerte
Placa de descarga	9 mm (p/n G3870-20449)
Coluna	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm (p/n 122-9732)
Liner	Liner splitless de cone único com lã de vidro Agilent Ultra Inert (p/n 5190-2293)
Septo do injetor	Septo antiaderente, 11 mm, Agilent Advanced Green (p/n 5183-4759 para pacote com 50)
Amostrador automático	Amostrador automático de líquidos Agilent 7650A
Vials	Vials Agilent A-Line certificado âmbar (rosqueável), 100/pcte (p/n 5190-9590)
Inserts de vial	Inserts para vial desativado Agilent, 100/pcte (p/n 5181-8872)
Tampas rosqueáveis para vial	Tampas rosqueáveis Agilent, PTFE/silicone/PTFE septa, tamanho da tampa: 12 mm; 500/pcte (p/n 5185-5862)

Resultados e discussão

Verificação de desempenho do instrumento

De acordo com o Método EPA 525, o GC/MS deve ser aprovado nos testes de adequação do instrumento antes que as amostras possam ser analisadas. Incluído nesta gama de testes está o padrão de verificação de desempenho do instrumento (IPC), que contém DFTPP, endrin e 4,4'-DDT para validar o tune do MSD e a inércia da trajetória de fluxo. As versões 525.2 e 525.3 exigem que o DFTPP seja aprovado em uma verificação de tune e que a quebra do 4,4'-DDT seja inferior a 20%. O método 525.2 também afirma que a quebra do endrin deve ser inferior a 20% para que o sistema seja declarado adequado^{2,3}. Os resultados da determinação de IPC no GC 8890 e no MSD 5977 já haviam sido publicados anteriormente⁶.

A Figura 1 ilustra a separação de compostos-alvo, substitutos e ISTDs para o método de 35 minutos. No método EPA 525.2, a resolução cromatográfica deve ser mostrada para dois conjuntos de isômeros, especificamente antraceno e fenantreno, e benzo[a]antraceno e criseno como os respectivos pares. Antraceno e fenantreno são obrigados a ter separação na linha de base, enquanto o benzo[a]antraceno e criseno exigem uma resolução mínima de 25%. A resolução é medida como a razão entre a altura do vale e a média das alturas dos dois compostos para um nível de concentração médio.

A Figura 1 ilustra a separação para todos os compostos-alvo na concentração intermediária de 2,5 ng/μL e padrões internos e substitutos a 5 ng/μL.

A Figura 2A mostra um cromatograma de íons extraído (EIC) para fenantreno e antraceno (*m/z* 178). A Figura 2B mostra o EIC para o par de benzo[a]antraceno e criseno (*m/z* 228) a 1,0 ng/μL. O conjunto de isômeros fenantreno e antraceno mostra a resolução na linha de base, enquanto os isômeros benzo[a]antraceno e criseno estão muito próximos da separação na linha de base; ambos os conjuntos de isômeros passam nos critérios do método.

Condições do instrumento

Tabela 2. Condições do instrumento de GC e MSD.

Parâmetro	Valor
Volume de injeção	1 μL
Injetor	Split/Splitless 250 °C, Splitless pulsado a 50 psi por um minuto, Purga de 50 mL/min em um minuto, Purga do septo alternado
Programa de temperatura da coluna	40 °C (manter por um minuto), 25 °C/min até 160 °C (manter por três minutos), 6 °C/min até 312 °C
Taxa de fluxo e gás de arraste	Hélio a 1,2 mL/min, fluxo constante
Temperatura da linha de transferência	270 °C
Temperatura da fonte de íons	320 °C
Temperatura do quadrupolo	200 °C

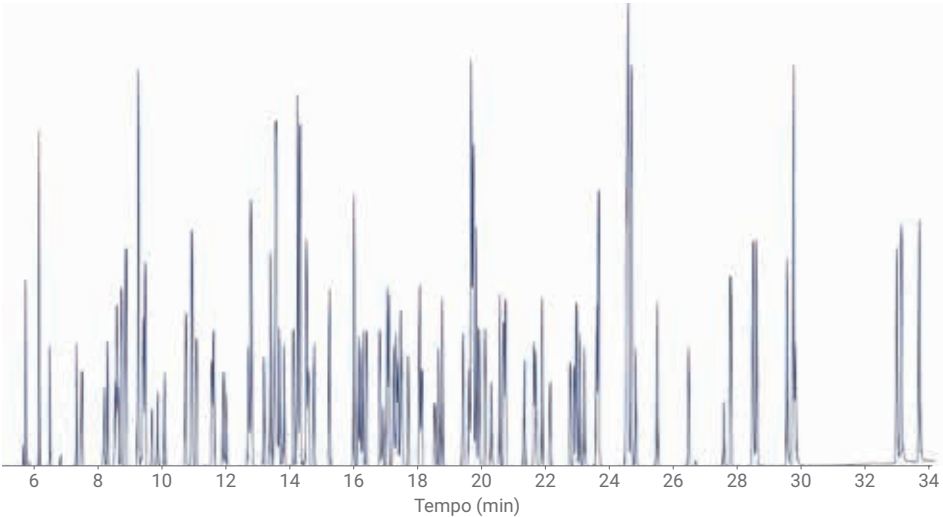


Figura 1. Cromatograma de íons totais (TIC) mostrando a separação dos compostos-alvo (2,5 ng/μL), padrões internos e substitutos (5 ng/μL para padrões internos e substitutos). Os níveis de concentração reais para certos compostos-alvo foram diferentes de 2,5 ng/μL, que foram anotados na seção de preparo de amostras.

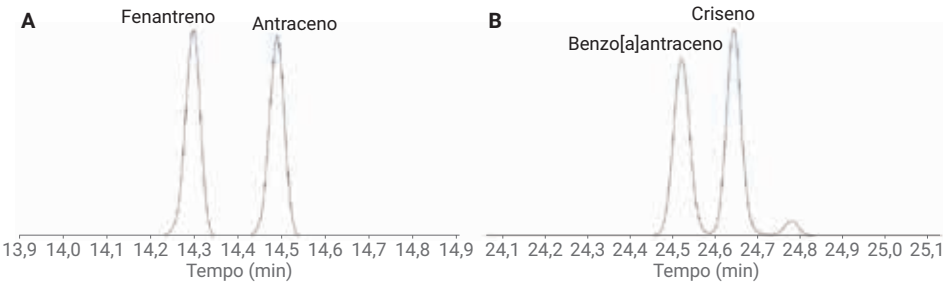


Figura 2. EICs ilustrando a resolução na linha de base de fenantreno e antraceno (A) e uma quase resolução na linha de base de benzo[a]antraceno e criseno (B).

Faixa de calibração linear estendida

Uma faixa de calibração estendida de 0,02 a 15 ng/μL foi comparada às calibrações de 0,1 a 10 ng/μL, especificado no método EPA 525.2 e de 0,1 a 5 ng/μL, especificado no método EPA 525.3 para todos os 102 compostos-alvo. Os cálculos da curva de calibração seguiram os requisitos do método e a abordagem típica dos laboratórios ambientais. Inicialmente, foi feita uma tentativa de calibração usando todos os 10 níveis de calibração com base no fator de resposta médio. De acordo com o método 525.2, a calibração por um fator de resposta médio ou regressão é aceitável, se os critérios de aceitação forem cumpridos.

- Se fosse observado um desvio padrão inferior a 30% de DPR no fator de resposta médio, 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 porcentagem de DPR, 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. Ambos os métodos de calibração, regressão linear ou fatores de resposta médios, exigem que a concentração calculada esteja dentro de 30% da concentração real em cada nível de calibração.

A Figura 3 mostra a comparação de DPRs para cada uma das três faixas de calibração para todos os compostos-alvo com base no fator de resposta médio. As exceções são o clorotalonil, o endosulfan I e o sulfato de endosulfan. Cada um destes compostos necessitou de regressão linear ponderada apenas para a faixa de calibração estendida (0,02–15 ng/μL), Tabela A2 do Anexo. Quando os intervalos de calibração do EPA 525.2 e 525.3 foram testados, todos os compostos apresentaram uma porcentagem de DPRs de fator de resposta médio abaixo de 30% de DPR, e as concentrações calculadas estavam dentro de 30% das concentrações reais para todos os compostos-alvo.

A Tabela 3 mostra a média e os desvios padrão nos DPRs para compostos-alvo para cada uma das faixas de calibração. A distribuição de DPRs para as calibrações de 0,1 ng/μL a 5 e 10 ng/μL são quase idênticas, enquanto a faixa de calibração estendida, que inclui duas concentrações mais baixas e uma concentração maior que a do EPA 525.2, mostrou um aumento no DPR médio. Fatores de resposta para compostos substitutos, que foram mantidos a 5 ng/μL ao longo dos 10 níveis de concentração dos compostos-alvo, também foram monitorados e estão listados na Tabela A3 do Anexo. Esses fatores de resposta não foram incluídos nos cálculos mostrados na Tabela 3. O aumento da faixa estendida é compreensível com a sua faixa dinâmica mais ampla e baixas concentrações para um MSD quadrupolo simples. Nos três casos da faixa de calibração, a calibração foi realizada com sucesso com base nos critérios do método (fatores de resposta para todos os alvos listados na Tabela A1 do Anexo).

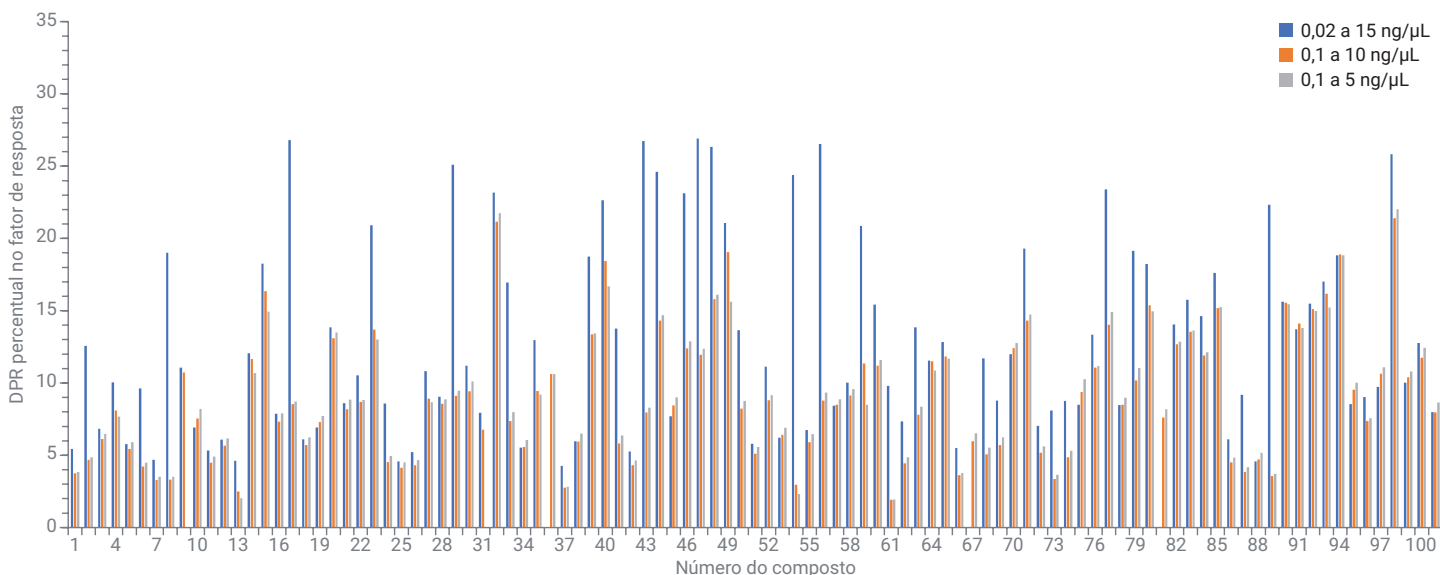


Figura 3. Comparação de DPRs percentuais para faixas de calibração dos analitos-alvo de 0,02 a 15 ng/μL (azul), 0,1 a 10 ng/μL (laranja) e 0,1 a 5 ng/μL (cinza). As identificações de compostos são mostradas na Tabela A1 do Anexo.

Tabela 3. Características estatísticas para três faixas de calibração de analitos-alvo.

Faixa de calibração (ng/μL)	DPR médio nos fatores de resposta	Desvios padrão nos fatores de resposta do DPR médio	Alvos que requerem regressão linear
0,02–15	12,71	6,60	Clorotalonil, endosulfan I, sulfato de endosulfan
0,1–10	8,97	4,46	
0,1–5	8,96	4,45	

Conclusões

Os requisitos de calibração para a análise de semivoláteis em água potável seguindo o método EPA 525 podem ser alcançados usando o GC 8890 e o MSD 5977. Para muitos dos 102 analitos-alvo, a calibração pode ser realizada em um intervalo estendido de 0,02 a 15 ng/μL, seguindo as diretrizes do método EPA para o estabelecimento de uma curva de calibração. De acordo com o trabalho anterior, usando um GC 9000 Intuvo e um MSD 5977, uma lente de descarga de 9 mm ajuda na detecção de compostos e linearidade para a faixa de calibração estendida.

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, 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; et al. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/mass spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – *Water Quality Standard*, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, USA, **2016**.
5. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Drinking Water on the Agilent Intuvo and 5977 with Extended Calibration Range, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5994-0013EN, **2018**.
6. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Methods with an Agilent 8890 GC/ 5977B GC/MSD Combined System, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5994-0444EN, **2019**.

Apêndice A

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

Nº	Composto	RT (min)	Nível de concentração (ng/μL)										Fator de resposta médio	% de DPR
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isoforona	5,671	1,106	1,039	0,979	1,010	1,035	1,067	1,088	1,102	1,066	0,983	1,048	4,42
2	Diclorvos	6,426	0,636	0,695	0,737	0,678	0,714	0,742	0,750	0,748	0,754	0,693	0,715	5,44
3	Hexaclorociclopentadieno	7,249	NA	0,349	0,338	0,324	0,342	0,345	0,364	0,370	0,362	0,333	0,347	4,37
4	EPTC	7,412	0,437	0,391	0,408	0,443	0,431	0,459	0,482	0,482	0,472	0,434	0,444	6,82
5	Mevinfós	8,109	0,641	0,809	0,758	0,740	0,812	0,815	0,883	0,893	0,910	0,843	0,811	10,04
6	Butilato	8,203	0,496	0,432	0,427	0,442	0,462	0,479	0,490	0,496	0,476	0,442	0,464	5,77
7	Vernolato	8,434	0,401	0,420	0,499	0,479	0,512	0,512	0,535	0,542	0,528	0,485	0,491	9,63
8	Dimetilftalato	8,486	1,456	1,328	1,330	1,307	1,335	1,389	1,417	1,417	1,340	1,241	1,356	4,68
9	Etridiazole	8,528	NA	0,169	0,186	0,191	0,183	0,182	0,198	0,196	0,194	0,181	0,187	4,92
10	2,6-Dinitrotolueno	8,628	0,212	0,222	0,220	0,220	0,242	0,249	0,267	0,282	0,285	0,263	0,246	11,06
11	Pebulato	8,633	0,565	0,617	0,542	0,543	0,606	0,635	0,645	0,650	0,620	0,565	0,599	6,93
12	Acenaftileno	8,769	1,868	1,893	1,954	1,912	1,984	2,083	2,134	2,152	2,045	1,887	1,991	5,32
13	Chloroneb	9,309	0,424	0,471	0,422	0,438	0,489	0,466	0,491	0,484	0,460	0,422	0,457	6,09
14	2-Clorobifenil (BZ #1)	9,367	1,100	1,125	1,114	1,049	1,085	1,094	1,090	1,101	1,041	0,955	1,075	4,61
15	Tebutiuron	9,561	0,376	0,343	0,387	0,345	0,398	0,412	0,451	0,465	0,484	0,447	0,411	12,07
16	2,4-Dinitrotolueno	9,755	0,220	0,274	0,267	0,266	0,275	0,300	0,346	0,374	0,387	0,360	0,307	18,26
17	Molinato	9,959	0,552	0,579	0,550	0,610	0,616	0,656	0,680	0,677	0,657	0,601	0,618	7,88
18	Dietilftalato	10,625	NA	NA	1,721	1,516	1,395	1,387	1,422	1,415	1,365	1,250	1,434	9,57
19	Fluoreno	10,814	1,208	1,336	1,268	1,237	1,358	1,381	1,432	1,443	1,370	1,266	1,330	6,11
20	Propacloro	10,95	0,614	0,678	0,669	0,599	0,652	0,694	0,732	0,738	0,718	0,663	0,676	6,93
21	Etoprofós	11,438	0,203	0,218	0,209	0,222	0,240	0,265	0,288	0,289	0,287	0,266	0,249	13,86
22	Cicloato	11,49	0,721	0,719	0,711	0,764	0,780	0,845	0,883	0,892	0,847	0,779	0,794	8,60
23	Clorprofame	11,81	0,288	0,368	0,337	0,343	0,351	0,384	0,403	0,414	0,407	0,373	0,367	10,54
24	Trifluralina	11,894	NA	0,155	0,214	0,188	0,184	0,210	0,242	0,253	0,259	0,239	0,216	16,38
25	alfa-Lindano	12,575	0,179	0,223	0,217	0,225	0,237	0,233	0,244	0,248	0,235	0,217	0,226	8,59
26	2,3-Diclorobifenil (BZ #5)	12,649	0,663	0,679	0,670	0,682	0,689	0,728	0,731	0,750	0,705	0,657	0,695	4,57
27	Hexaclorobenzeno	12,67	0,474	0,427	0,434	0,447	0,457	0,476	0,476	0,492	0,456	0,421	0,456	5,21
28	Atraton	13,047	0,176	0,132	0,151	0,163	0,164	0,169	0,188	0,188	0,190	0,176	0,170	10,83
29	Prometon	13,246	0,133	0,137	0,142	0,137	0,146	0,153	0,170	0,168	0,165	0,154	0,150	9,04
30	Simazina	13,246	NA	0,103	0,114	0,102	0,112	0,122	0,131	0,130	0,129	0,118	0,118	9,35
31	Atrazina*	13,403	0,196	0,210	0,227	0,208	0,241	0,255	0,270	0,269	0,259	0,240	0,237	11,19
32	beta-Lindano	13,388	0,129	0,115	0,131	0,125	0,130	0,138	0,150	0,148	0,140	0,130	0,134	7,94
33	Pentaclorofenol†	13,445	NA	0,092	0,094	0,100	0,124	0,136	0,159	0,160	0,160	0,149	0,130	22,10
34	Propazina	13,529	NA	0,163	0,173	0,158	0,181	0,184	0,195	0,196	0,187	0,165	0,178	7,90
35	gamma-Lindano	13,676	0,122	0,131	0,113	0,126	0,127	0,126	0,135	0,131	0,124	0,116	0,125	5,53
36	Pronamide	13,975	0,229	0,310	0,297	0,300	0,302	0,326	0,355	0,366	0,364	0,340	0,319	12,96

Nº	Composto	RT (min)	Nível de concentração (ng/µL)										Fator de resposta médio	% de DPR
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Clorotalonil	14,179	Regressão linear											
38	Fenantreno	14,184	1,134	1,253	1,218	1,175	1,225	1,221	1,278	1,252	1,197	1,119	1,207	4,28
39	Antraceno	14,373	1,105	1,103	1,108	1,105	1,160	1,208	1,286	1,264	1,210	1,128	1,168	5,97
40	Terbacil	14,436	NA	0,169	0,218	0,177	0,201	0,215	0,249	0,255	0,254	0,240	0,220	14,80
41	Metil-paaoxon	14,441	0,133	0,135	0,166	0,155	0,172	0,185	0,222	0,232	0,247	0,233	0,188	22,64
42	delta-Lindano	14,62	NA	0,119	0,109	0,105	0,122	0,116	0,122	0,121	0,116	0,109	0,115	5,55
43	2,4,5-Triclorobifenil (BZ #29)	15,107	0,308	0,322	0,328	0,319	0,338	0,345	0,361	0,354	0,335	0,314	0,333	5,26
44	Alaclor*	15,867	NA	0,183	0,190	0,178	0,181	0,197	0,216	0,215	0,210	0,197	0,196	7,40
45	Simetrina	16,009	NA	0,188	0,216	0,211	0,238	0,257	0,293	0,296	0,291	0,274	0,252	15,96
46	Heptacloro	16,072	0,148	0,160	0,153	0,142	0,159	0,170	0,177	0,179	0,173	0,165	0,163	7,70
47	Ametrina	16,156	NA	0,147	0,164	0,189	0,178	0,198	0,226	0,225	0,220	0,207	0,195	14,41
48	Prometrina	16,26	NA	0,118	0,156	0,156	0,168	0,183	0,204	0,204	0,200	0,187	0,175	16,33
49	Terbutrina	16,669	NA	0,129	0,145	0,164	0,187	0,195	0,220	0,221	0,223	0,207	0,188	18,47
50	Bromacil	16,737	0,133	0,181	0,157	0,159	0,189	0,194	0,221	0,227	0,263	0,244	0,197	21,07
51	Dibutil ftalato	16,916	1,879	1,609	1,249	1,221	1,295	1,367	1,492	1,491	1,431	1,344	1,438	13,66
52	2,2',4,4' Tetraclorobifenil (BZ #47)	16,968	0,223	0,238	0,230	0,236	0,250	0,261	0,261	0,262	0,252	0,236	0,245	5,79
53	Metolacoloro	17,104	0,441	0,534	0,531	0,522	0,551	0,587	0,643	0,639	0,626	0,590	0,566	11,12
54	Clorpirifós	17,194	0,154	0,138	0,143	0,141	0,148	0,155	0,167	0,163	0,158	0,148	0,152	6,22
55	Aldrina	17,235	NA	0,131	0,103	0,102	0,106	0,103	0,109	0,104	0,099	0,093	0,099	24,39
56	DCPA	17,324	0,234	0,249	0,243	0,250	0,275	0,270	0,286	0,282	0,271	0,252	0,261	6,74
57	Cianazina	17,351	NA	0,030	0,066	0,061	0,067	0,070	0,078	0,077	0,074	0,069	0,063	26,53
58	Triadimefon	17,56	0,369	0,302	0,316	0,308	0,321	0,344	0,374	0,377	0,365	0,343	0,342	8,42
59	Difenamida	17,922	0,499	0,509	0,533	0,519	0,573	0,584	0,650	0,650	0,631	0,589	0,574	10,01
60	MGK-264a ⁺	17,99	NA	0,252	0,329	0,316	0,330	0,360	0,381	0,387	0,432	0,404	0,339	20,86
61	MGK-264b ⁺	18,404	0,138	0,132	0,157	0,161	0,171	0,190	0,202	0,206	0,201	0,189	0,175	15,42
62	Heptacloro epóxido	18,499	0,078	0,112	0,092	0,090	0,088	0,091	0,093	0,091	0,089	0,083	0,091	9,79
63	2,2',3',4,6-Pentaclorobifenil (BZ #98)	18,64	0,151	0,178	0,180	0,173	0,185	0,192	0,196	0,194	0,185	0,174	0,181	7,34
64	gamma-Clordano	19,28	0,094	0,112	0,130	0,126	0,129	0,143	0,151	0,152	0,146	0,136	0,132	13,86
65	Tetraclorvinfos	19,463	0,287	0,217	0,231	0,219	0,226	0,245	0,277	0,282	0,288	0,267	0,254	11,55
66	Butaclor	19,589	0,195	0,188	0,196	0,206	0,219	0,224	0,257	0,261	0,262	0,243	0,225	12,83
67	Pireno	19,6	1,396	1,449	1,384	1,252	1,304	1,305	1,374	1,350	1,291	1,205	1,331	5,51
68	Endosulfan I	19,683	Regressão linear											
69	alfa-Clordano	19,689	0,087	0,104	0,117	0,116	0,123	0,129	0,132	0,129	0,126	0,117	0,118	11,71
70	trans-Nonaclor	19,767	0,133	0,145	0,153	0,159	0,159	0,168	0,179	0,177	0,168	0,158	0,160	8,79
71	Napropamida	19,972	0,362	0,368	0,370	0,357	0,377	0,424	0,472	0,476	0,467	0,435	0,411	11,99
72	Triciclazol	20,181	0,163	0,164	0,213	0,192	0,218	0,241	0,273	0,278	0,272	0,253	0,227	19,30
73	p,p'-DDE	20,433	0,242	0,198	0,218	0,229	0,233	0,239	0,253	0,250	0,242	0,225	0,233	7,03
74	Dieldrina	20,538	0,270	0,215	0,215	0,213	0,217	0,225	0,234	0,227	0,220	0,205	0,224	8,10
75	2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenil (BZ #154)	20,601	0,210	0,160	0,194	0,197	0,207	0,211	0,222	0,216	0,206	0,193	0,202	8,76

Nº	Composto	RT (min)	Nível de concentração (ng/µL)										Fator de resposta médio	% de DPR
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
76	Endrin	21,193	0,059	0,060	0,062	0,047	0,055	0,051	0,060	0,057	0,056	0,053	0,056	8,50
77	Clorbenzilato	21,492	0,259	0,280	0,303	0,289	0,316	0,341	0,375	0,377	0,376	0,354	0,327	13,34
78	Endosulfan II	21,544	NA	0,023	0,023	0,024	0,029	0,030	0,033	0,033	0,032	0,030	0,029	14,44
79	4,4'-DDD	21,749	0,366	0,341	0,353	0,355	0,377	0,394	0,432	0,431	0,416	0,390	0,386	8,46
80	Endrin aldeído	22	0,108	0,055	0,080	0,062	0,065	0,077	0,079	0,079	0,077	0,072	0,076	19,13
81	Norflurazon	22,614	NA	0,203	0,189	0,197	0,204	0,226	0,259	0,269	0,272	0,251	0,230	14,38
82	Sulfato de endosulfan	22,734	Regressão linear											
83	Benzil butil ftalato	22,818	0,416	0,438	0,453	0,448	0,499	0,536	0,597	0,599	0,597	0,555	0,514	14,06
84	p,p'-DDT	22,918	0,248	0,239	0,264	0,267	0,292	0,321	0,353	0,362	0,360	0,336	0,304	15,75
85	Hexazinona	23,054	0,403	0,472	0,484	0,488	0,522	0,563	0,621	0,642	0,626	0,584	0,541	14,63
86	bis(2-Etilhexil) adipato	23,452	0,455	0,371	0,420	0,497	0,485	0,534	0,611	0,635	0,629	0,588	0,523	17,61
87	2,2',3,3',4,4',6-Heptaclorobifenil (BZ #171)	24,375	0,145	0,156	0,163	0,159	0,160	0,168	0,178	0,176	0,172	0,160	0,164	6,10
88	Benzo[a]antraceno	24,401	1,510	1,301	1,219	1,146	1,125	1,184	1,238	1,246	1,212	1,127	1,231	9,19
89	Criseno	24,522	1,162	1,218	1,181	1,094	1,139	1,200	1,249	1,249	1,189	1,106	1,179	4,59
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octaclorobifenil (BZ #200)	24,538	NA	0,243	0,236	0,258	0,239	0,252	0,257	0,254	0,243	0,225	0,245	4,47
91	Metoxicloro	24,658	0,537	0,535	0,525	0,528	0,610	0,655	0,727	0,757	0,760	0,706	0,634	15,63
92	bis(2-etilhexil) ftalato	25,334	1,035	0,817	0,706	0,697	0,732	0,817	0,910	0,959	0,955	0,890	0,852	13,71
93	Fenarimol	26,309	0,159	0,154	0,166	0,153	0,172	0,189	0,212	0,225	0,222	0,208	0,186	15,50
94	cis-Permetrina	27,405	0,278	0,242	0,269	0,267	0,286	0,312	0,360	0,379	0,389	0,361	0,314	17,01
95	trans-Permetrina	27,625	0,606	0,593	0,562	0,599	0,678	0,756	0,855	0,901	0,904	0,840	0,729	18,84
96	Benzo[b]fluoranteno	28,322	1,138	1,080	1,032	1,095	1,121	1,210	1,301	1,327	1,276	1,198	1,178	8,55
97	Benzo[k]fluoranteno	28,422	0,986	1,110	1,135	1,089	1,178	1,262	1,339	1,243	1,296	1,208	1,185	9,04
98	Benzo[a]pireno	29,376	1,009	1,055	0,932	1,031	1,096	1,156	1,224	1,263	1,227	1,157	1,115	9,73
99	Fluridone	29,643	NA	0,451	0,554	0,490	0,582	0,661	0,794	0,861	0,819	0,745	0,662	22,69
100	Indeno[1,2,3-cd]pireno	32,799	1,126	1,060	1,142	1,035	1,146	1,239	1,331	1,386	1,334	1,233	1,203	10,02
101	Dibenzo[a,h]antraceno	32,935	0,993	1,078	1,041	1,119	1,189	1,299	1,375	1,442	1,362	1,262	1,216	12,76
102	Benzo[ghi]perileno	33,496	1,226	1,197	1,249	1,208	1,253	1,363	1,432	1,497	1,381	1,253	1,306	7,98

* Níveis de concentração de atrazina e alaclor: 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0, 5,07, 10, 20 e 30,67 ng/µL.

† Níveis de concentração de pentaclorofenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 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, 5,0 e 7,67 ng/µL.

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

Nº	Composto	RT (min)	Nível de concentração (ng/µL)									
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)
37	Clorotalonil	14,179	NA	0,039	0,117	0,193	0,495	1,017	2,710	4,948	10,513	14,648
		$y = 0,053290x - 0,001789$; ponderação 1/x; $R^2 = 0,9978$										
68	Endosulfan I	19,683	NA	0,054	0,106	0,193	0,537	1,066	2,747	5,250	10,149	14,584
		$y = 0,007419x - 7,778928 \times 10^{-5}$; ponderação 1/x; $R^2 = 0,9977$										
82	Sulfato de endosulfan	22,734	0,022	0,037	0,110	0,186	0,518	1,035	2,661	5,258	10,254	14,621
		$y = 0,013198x - 2,280692 \times 10^{-4}$; ponderação 1/x; $R^2 = 0,9981$										

Tabela A3. Tempos de retenção, fatores de resposta, fator de resposta média e porcentagem de DPR para compostos substitutos, cujas concentrações foram mantidas em 5 ng/µL, enquanto os compostos-alvo variaram de 0,02 a 15 ng/µL.

Nº	Substitutos	RT (min)	Nível de concentração (ng/µL)										Fator de resposta médio	% de DPR
			1 (5)	2 (5)	3 (5)	4 (5)	5 (5)	6 (5)	7 (5)	8 (5)	9 (5)	10 (5)		
S1	1,3-Dimetil-2-nitrobenzeno	6,086	0,291	0,300	0,289	0,294	0,292	0,291	0,301	0,294	0,299	0,293	0,294	1,47
S2	Pireno-d ₁₀	19,537	1,106	1,112	1,115	1,101	1,107	1,113	1,111	1,113	1,109	1,120	1,111	0,49
S3	Fosfato de trifetil	23,515	0,258	0,251	0,246	0,242	0,271	0,266	0,263	0,247	0,269	0,271	0,258	4,29
S4	Perileno-d ₁₂	29,586	1,024	1,029	1,002	1,021	1,022	1,069	1,039	1,050	1,068	1,077	1,040	2,39

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 14 de fevereiro de 2019
5994-0646PTBR

