

Análise de compostos orgânicos semivoláteis com liner de fritasinterizada Agilent por Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas

Autor

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) é parte integrante da análise de compostos orgânicos semivoláteis em matrizes ambientais. Dependendo da complexidade da matriz, onde algumas matrizes ambientais, como matrizes de solo ou águas residuais, contêm muitos compostos não voláteis, a seleção do liner é crucial para uma vida útil mais longa do sistema de GC/MS e menor tempo de inatividade. O liner de fritasinterizada Agilent oferece vida útil prolongada ao sistema GC/MS antes de realizar a manutenção do injetor, bem como excelente reprodutibilidade.

Introdução

O GC/MS é considerado uma técnica analítica excelente para a análise de compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs).¹ As autoridades reguladoras governamentais estabeleceram métodos e critérios de desempenho para a medição de SVOCs identificados como poluentes em matrizes ambientais e industriais. Por exemplo, o método 8270 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) (versões 8270D e 8270E) contém uma lista de mais de 200 compostos adequados para análise por GC/MS em resíduos sólidos, solo, ar e extratos de água.^{2,3} O método 8270 contém SVOCs em vários tipos de classes de analitos de ácidos, bases, compostos neutros e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs); este método também possui especificações detalhadas e requisitos para a análise quantitativa de SVOCs.

Um importante consumível no GC/MS é o liner do injetor da GC. Para manter um sistema de GC/MS limpo e inerte começa pelo injetor, especificamente com o liner do injetor. O uso de liners desativados é um bom começo para evitar a avaria do pico no injetor. A escolha de um liner com empacotamento desativado fornece uma grande área de superfície para melhor vaporização e uma barreira para proteger a coluna da GC e a fonte da MS contra matrizes complexas não voláteis, como o solo. Uma embalagem comumente usada é a lã de vidro; no entanto, a lã de vidro dos liners pode reintroduzir locais ativos ao longo da vida útil do liner que podem se manifestar como uma diminuição na resposta de pico ou na avaria de compostos sensíveis, como o 4,4'-DDT. Um liner de frita sinterizada oferece o mesmo espaço de vaporização e proteção contra matrizes não voláteis complexas, tais como liners de lã de vidro, mas não sofre uma possível perda de resposta de pico devido à quebra da lã.

Esta nota de aplicação demonstra a capacidade do liner de frita sinterizada de estender a vida útil do liner antes da substituição e de reter excelente reprodutibilidade em múltiplos liners. Assim, a mesma curva de calibração pode ser usada através de várias substituições de liners e cortes da coluna.

Experimental

Um conjunto de soluções padrão (estoque) contendo 97 compostos alvo e substitutos foi selecionado para fornecer uma mistura representativa de ácidos, bases e compostos neutros, bem como compreendendo várias classes de compostos, de nitrofenóis a PAHs. 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 substitutos para padrões de calibração: 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 substitutos com os padrões internos listados no final da tabela fora da ordem de retenção. Estes números foram atribuídos para reduzir a complexidade dos gráficos.

O padrão de ajuste contendo uma mistura de benzidina, pentaclorofenol, 4,4'-difeniltricloroetano (4,4'-DDT) e decafluorodifeniltricloroetano (DFTPP) a 25 µg/mL foi utilizado para obter as configurações de calibração e de tuning do MS.

Uma mistura composta de solos extraídos com diclorometano para análise do método 8270, que era um resíduo de matriz representativo tipicamente encontrado no laboratório, foi adquirida da ESC Lab Sciences.

Tabela 1. Alvos, substitutos e padrões internos.

Nº	Composto
1	N-nitrosodimetilamina
2	2-Picolina
3	Ácido metanossulfônico, éster metílico
4	2-Fluorofenol (substituto)
5	Ácido metanossulfônico, éster etílico
6	Fenol-d ₅ (substituto)
7	Fenol
8	Anilina
9	Bis(2-cloroetil)éter
10	2-Clorofenol
11	1,3-Diclorobenzeno
12	1,4-Diclorobenzeno
13	Álcool benzílico
14	1,2-Diclorobenzeno
15	2-Metilfenol (o-cresol)
16	Bis(2-cloro-1-metiletil)éter
17	Acetofenona
18	p-Cresol
19	N-nitroso-di-n-propilamina
20	Hexacloroetano
21	Nitrobenzeno-D ₅ (substituto)
22	Nitrobenzeno
23	1-Nitrosopiperidina
24	Isoforona
25	2-Nitrofenol
26	2,4-Dimetilfenol
27	Bis(2-cloroetoxi)metano
28	Ácido benzóico
29	2,4-Diclorofenol
30	1,2,4-Triclorobenzeno
31	Naftaleno
32	2,6-Diclorofenol
33	m-Cloroanilina
34	Hexaclorobutadieno
35	N-Nitrosobutilamina
36	4-Cloro-3-metil-fenol
37	2-Metilnaftaleno
38	Hexaclorociclopentadieno
39	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno

Nº	Composto
40	2,4,6-Triclorofenol
41	2,4,5-Triclorofenol
42	2-Fluorobifenil (substituto)
43	1-Cloronaftaleno
44	2-Cloronaftaleno
45	o-Nitroanilina
46	Dimetilftalato
47	2,6-Dinitrotolueno
48	Acenaftileno
49	m-Nitroanilina
50	Acenafteno
51	2,4-Dinitrofenol
52	4-Nitrofenol
53	Pentaclorobenzeno
54	2,4-Dinitrotolueno
55	Dibenzofurano
56	1-Naftalenamina
57	2,3,4,6-Tetraclorofenol
58	2-Naftalenamina
59	Ftalato de dietila
60	Fluoreno
61	4-Clorofenil-fenil éter
62	p-Nitroanilina
63	2-Metil-4,6-dinitrofenol
64	Difenilamina
65	Azobenzeno
66	2,4,6-Tribromofenol (substituto)
67	Fenacetina
68	4-Bromofenil-fenil éter
69	Hexaclorobenzeno
70	Pentaclorofenol
71	4-Aminobifenil
72	Pentacloronitrobenzeno
73	Pronamide
74	Fenantreno
75	Antraceno
76	Dibutilftalato
77	Fluoranteno
78	Benzidina
79	Pireno

Nº	Composto
80	p-Terfenil-d ₁₄ (substituto)
81	p-Dimetilaminoazobenzeno
82	Butil benzil ftalato
83	3,3'-diclorobenzidina
84	Benzo[a]antraceno
85	Criseno
86	Bis(2-etilhexil)ftalato
87	Di-n-octil ftalato
88	Benzo[b]fluoranteno
89	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno
90	Benzo[k]fluoranteno
91	Benzo(a)pireno
92	3-Metilcolantreno
93	Dibenzo[a, j]acridina
94	Indeno[1,2,3-cd]pireno
95	Dibenzo(a,h)antraceno
96	Benzo[ghi]perileno
97	1,4-Diclorobenzeno-d ₄ (padrão interno)
98	Naftaleno-d ₈ (padrão interno)
99	Acenaftaleno-d ₁₀ (padrão interno)
100	Fenantreno-d ₁₀ (padrão interno)
101	Criseno-d ₁₂ (padrão interno)
102	Perileno-d ₁₂ (padrão interno)

Métodos instrumentais

O GC Agilent 7890B foi configurado com uma única trajetória de fluxo MS em sua interface com uma fonte de íons de EI inerte e uma coluna Ultra Inert DB-8270D de 30 m. Trabalhos anteriores sobre a EPA 8270 testaram uma placa de descarga de 9 mm.⁴ Com base em trabalhos anteriores, este estudo se concentrou no uso da placa de descarga de 9 mm. A Tabela 2 resume a instrumentação e os consumíveis do GC/MS utilizados. Os parâmetros do método GC e MSD (Tabela 3) foram otimizados para fornecer um método de aproximadamente 24 minutos, mantendo a resolução necessária para pares de isômeros e seguindo as diretrizes da EPA 8270 para parâmetros de método, como faixa de varredura e taxa de varredura. O liner splitless cônico único Agilent Ultra Inert com frita foi usado para o teste EPA 8270 (Figura 1).

Instrumentação

Tabela 2. Instrumentação e consumíveis do GC e MSD.

Parâmetro	Valor
GC	GC Agilent 7890
MS	GC/MSD Agilent 5977 com fonte EI inerte
Placa de descarga	9 mm (p/n G3870-20449)
Seringa	Agilent Blue Line, 10 µL, seringa com êmbolo afunilado e ponteira de PTFE (G4513-80203)
Coluna	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (p/n 122-9732)
Liner	Liner splitless cônico único com frita Agilent Ultra Inert (p/n 5190-5112)
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/pc. (p/n 5190-9590)
Inserts de vial	Inserts para vial desativado Agilent, 100/pc. (p/n 5181-8872)
Tampas rosqueáveis para vial	Tampas rosqueáveis Agilent, septo de PTFE/silicone/PTFE, tamanho da tampa: 12 mm; 500/pc. (p/n 5185-5862)

Condições do instrumento

Tabela 3. Condições do instrumento de GC e MSD.

Parâmetro	Valor
Volume de injeção	1 µL
Injetor	Divisão/Splitless 280 °C, Splitless pulsado a 30 psi por 0,6 minuto, Purga de 50 mL/min em 0,6 minuto, Purga do septo alternado 3 mL/min
Programa de temperatura da coluna	40 °C (manter por 0,5 minuto), 10 °C/min até 100 °C, 25 °C/min até 260 °C, 5 °C/min até 280 °C, 15 °C/min até 320 °C (manter por 2 minutos)
Vazão e gás de arraste	Hélio a 1,30 mL/min, fluxo constante
Temperatura da linha de transferência	320 °C
Temperatura da fonte de íons	300 °C
Temperatura do quadrupolo	150 °C
Varredura	35 a 500 m/z
Fator de ganho	0,4
Limiar	0
Amostras A/D	4



Figura 1. Liner cônico único splitless Inert Ultra com frita sinterizada.

Resultados e discussão

De acordo com o método 8270, o GC/MS deve passar por testes selecionados para determinar a adequação da análise quantitativa antes que as amostras possam ser analisadas, especialmente quando os dados são usados para relatórios de regulamentação. O padrão de ajuste DFTPP, que contém DFTPP, 4,4'-DDT, pentaclorofenol e benzidina para validar a sintonia do MSD e a inércia da trajetória de fluxo está Incluído nos testes de adequação. O DFTPP é utilizado para verificar capacidade de ionização e a detecção no espectrômetro de massas. A avaria , ou falta dela, do 4,4'-DDT até o 4,4'-DDE e 4,4'-DDD é usada para testar a inércia da trajetória de fluxo. Compostos de benzidina e pentaclorofenol também são usados para verificar a inércia do sistema, onde a cauda no pico de benzidina indica atividade básica e a atividade ácida é identificada pela cauda no pico de pentaclorofenol. Se os critérios de desempenho do método 8270 não forem atendidos, o sistema não será adequado para análise e a manutenção deverá ser executada.

A Figura 2 mostra um cromatograma do padrão de ajuste de 25 µg/mL. O método 8270 sugere uma concentração de 50 µg/mL, demonstrando que uma concentração menor pode ser usada para acomodar instrumentos mais sensíveis. Para este estudo, 25 µg/mL foram escolhidos para evitar sobrecargas de coluna e tendências de medidas de simetria de pico. A Tabela 4 lista as razões de íons DFTPP medidas juntamente com as razões e faixas especificadas para o método 8270D. No método 8270E, o número de íons reportados mudou para coincidir com os íons do método EPA 525, que é um conjunto menor de íons e são mostrados na Tabela 4.³ Todas as proporções medidas estão confortavelmente

dentro dos limites requeridos. Fator de distorção (TF) foi usado para verificar a atividade ácido/base do sistema com os compostos pentaclorofenol e benzidina. Com base nos requisitos do método, o TF, medido a uma altura de pico de 10% para o íon de quantificação extraído não deve ser superior a 2,0. O TF para pentaclorofenol foi de 1,0, e para benzidina, 0,9, que estão dentro dos requisitos.

O percentual de avaria do 4,4'- DDT foi usado para testar a inércia do sistema. A soma da área combinada dos íons extraídos para 4,4'-DDD e 4,4'-DDE não deve exceder 20% da área do 4,4'-DDT para passar a adequação do sistema. A avaria percentual foi medida a 0,9% na inicialização do sistema com o liner de frita sinterizada.

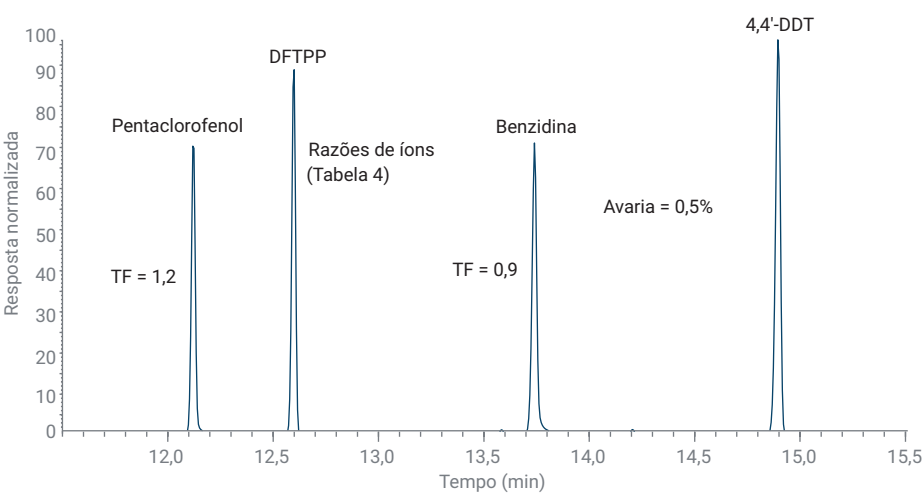


Figura 2. Cromatograma de íons totais de uma mistura DFTPP de tuning do método 8270 no liner de frita sinterizada Agilent Ultra Inert com um GC Agilent 7890 acoplado a um MSD 5977.

Tabela 4. Verificação de tuning de DFTPP.

Massa alvo	Relativo à massa	% de limite inferior	% de limite superior	% de abundância relativa	Aprovado/Reprovado
51	198	10	80	27,4	Aprovado
68	69	0	2	1,7	Aprovado
70	69	0	2	0,5	Aprovado
127	442	40	60	41,0	Aprovado
197	442	0	1	0,7	Aprovado
198	442	50	100	74,7	Aprovado
199	198	5	9	6,8	Aprovado
275	442	10	30	28,8	Aprovado
365	198	1	100	4,1	Aprovado
441	442	1	100	84,9	Aprovado
442	442	100	100	100	Aprovado
443	442	17	23	19,4	Aprovado

Além de verificar a inércia do sistema e a sintonia MSD, o método 8270 afirma que a resolução cromatográfica deve ser mostrada para eluição rigorosa dos pares de isômeros estruturais, como benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. Se esses isômeros estão sendo relatados, o vale entre os dois isômeros estruturais não pode ser maior que 50% da altura máxima média dos picos dos isômeros.

Benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno geralmente são selecionados como uma medida parâmetro do método do sistema para resolver isômeros. Outros isômeros estruturais também foram identificados como isômeros de eluição rigorosa e revisados para resolução, especificamente os pares de benzo[a]antraceno e criseno, fenantreno e antraceno, e 1-naftalenamina e 2-naftalenamina. A Figura 3A ilustra a resolução conseguida para o benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno,

em que o vale tem menos de 25% da altura média e passa nos critérios de resolução. As Figuras 3B–D mostram a separação dos outros pares de isômeros; todos são resolvidos na linha de base ou quase na linha de base. Depois de passar nos testes de adequação do sistema, os dados de calibração podem ser adquiridos. A Figura 4 ilustra a separação de compostos alvo, substitutos e padrões internos (ISTDs) para o método de 24 minutos.

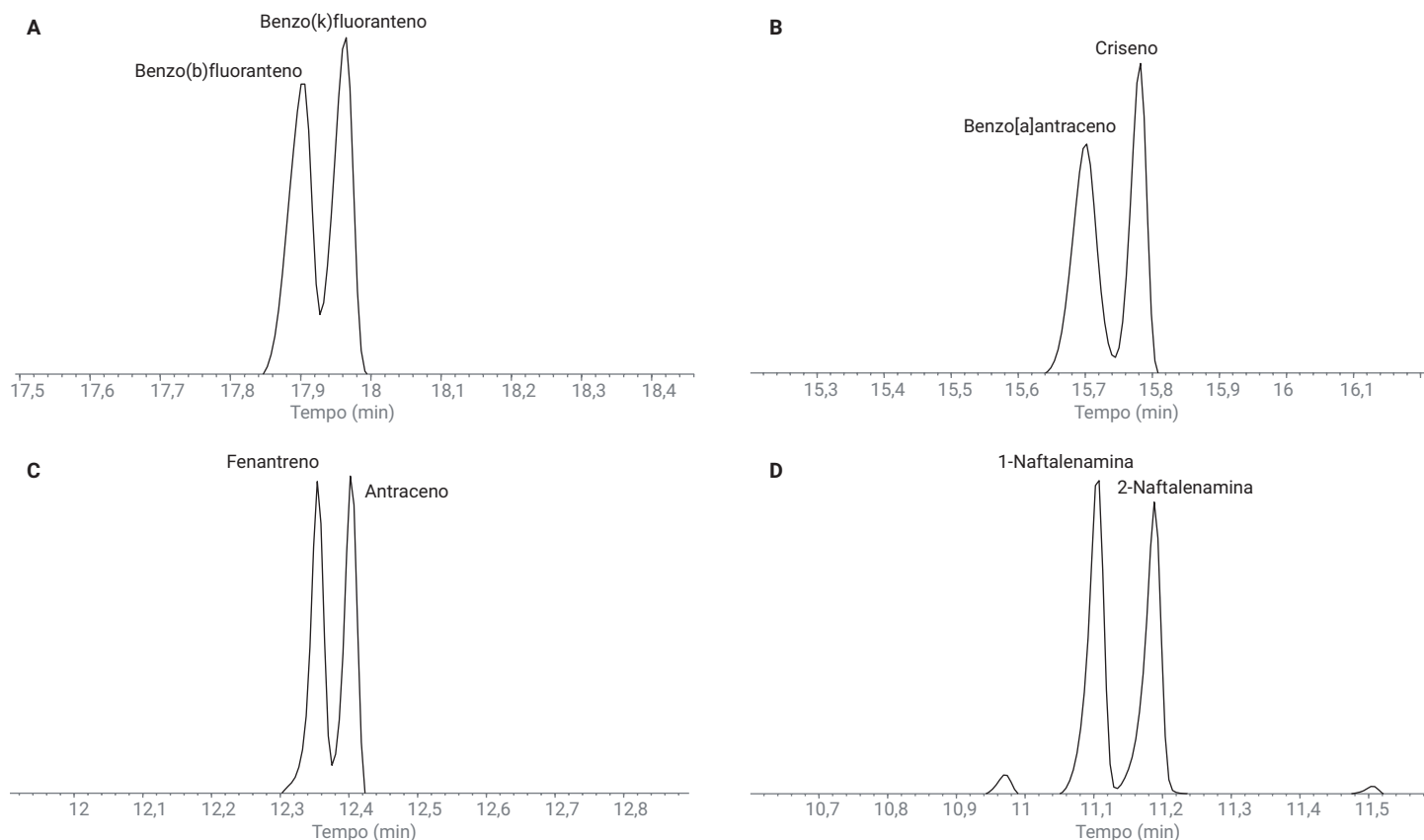


Figura 3. Cromatogramas de íons extraídos para pares de isômeros: (A) benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, 252 m/z ; (B) benzo[a]antraceno e criseno, 228 m/z ; (C) fenantreno e antraceno, 178 m/z , e (D) 1-naftalenamina e 2-naftalenamina, 143 m/z .

Requisitos de calibração

A calibração talvez seja o requisito mais desafiador a ser obtido e mantido com o método 8270. A lista de alvos compreende uma gama de moléculas ácidas, básicas e neutras dentre várias classes de analitos. A Figura 4 mostra o cromatograma da mistura inteira. O tipo de calibração e a faixa de calibração para um analito específico dependem da sensibilidade do instrumento de GC/MS e da natureza do composto. Alguns compostos são mais sensíveis à atividade de superfície, temperatura e eficiência de detecção, o que resulta em vários métodos de calibração sendo usados e aceitos para quantificação. A calibração mais fácil e mais amplamente aplicada usa o fator de resposta médio. De acordo com o método, um mínimo de cinco níveis padrões devem ser avaliados e o desvio padrão relativo (DPR) em fatores de resposta deve estar dentro de $\pm 20\%$. A Figura 5 mostra a porcentagem de DPR alcançada para 93 dos 97 compostos em uma faixa de 0,1 a 100 $\mu\text{g/mL}$ usando 13 níveis de calibração. O DPR médio dos 93 compostos foi 10,25%.

Alguns compostos são ativos ou instáveis e tendem a ter fatores de resposta que variam em função da concentração, especialmente compostos de dinitrofenol. Para esses analitos, o método 8270 permite que a calibração seja obtida com conexão de curva. O método estipula que o coeficiente de correlação (R) deve ser maior que 0,99, e a concentração calculada do padrão mais baixo deve estar dentro de $\pm 20\%$ da concentração real. A Tabela 5 lista os resultados de calibração para os quatro compostos

restantes dos 97 utilizando uma regressão linear de mínimos quadrados ponderados com um fator de ponderação de $1/x$. Em todos os casos, os critérios de calibração especificados foram atendidos onde as faixas de calibração foram selecionadas para atingir a faixa dinâmica mais ampla e satisfazer os critérios com um modelo linear. O desvio percentual seria menor se a faixa dinâmica fosse reduzida ou se fosse utilizado um modelo de calibração de ordem superior.

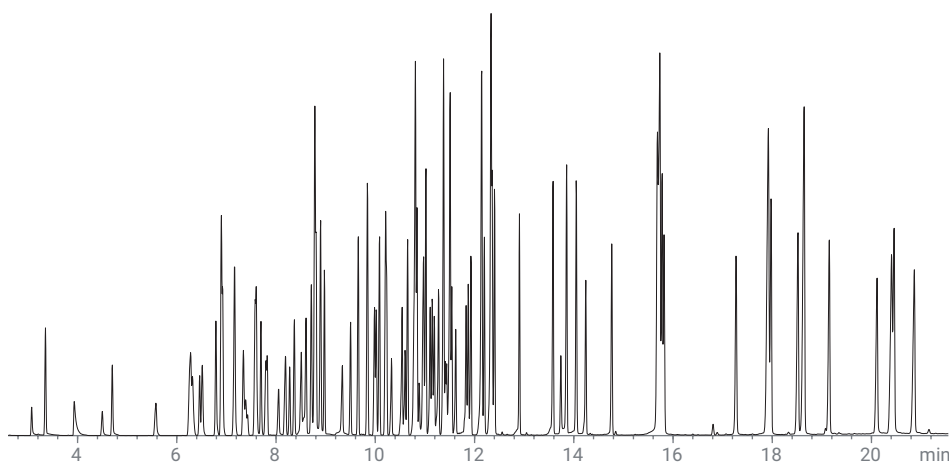


Figura 4. Cromatograma de íon total mostrando a separação dos compostos alvo e substitutos (10 ng/ μL para compostos alvo e substitutos), e padrões internos (40 ng/mL).

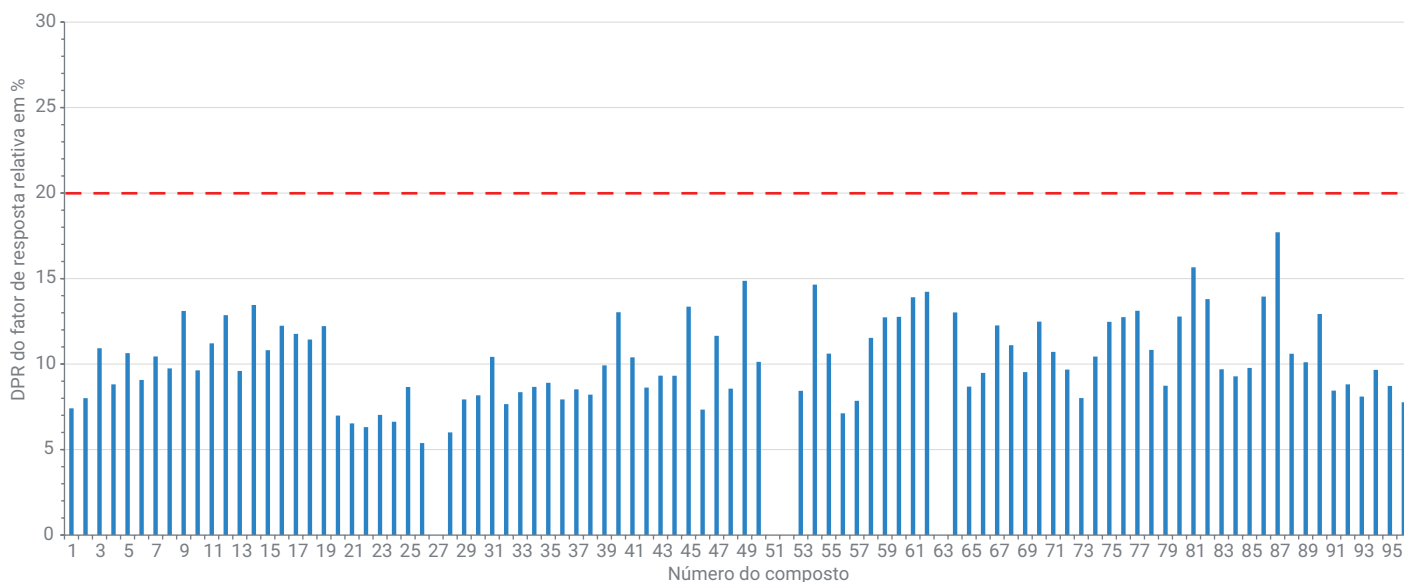


Figura 5. Percentual de DPR no fator de resposta médio para calibração de 0,1 a 100 $\mu\text{g/mL}$. O limite do método 8270E na % de DPR para o fator de resposta está marcado com a linha vermelha tracejada. Informações detalhadas do fator de resposta podem ser encontradas no Apêndice.

Estudo de matriz/repetibilidade do liner de frita sinterizada

Para entender a durabilidade do liner de frita sinterizada, um ciclo iterativo de injeções de matriz e verificações de desempenho foi concluído. Normalmente, os laboratórios de testes ambientais realizam manutenção preventiva, como a substituição do liner ou corte da coluna, em intervalos regulares para manter a adequação do sistema e a integridade da calibração ao longo do tempo, evitando a contaminação da coluna e da fonte. Comparativamente, este estudo usou uma estratégia em que as amostras de matriz foram injetadas até haver falha na adequação ou na calibração, em seguida, retornou ao desempenho aceitável com manutenção corretiva, como a substituição do liner.

O estudo de teste foi delimitado por verificações de desempenho entre 10 injeções de matriz, que consistiram em três medições relacionadas a especificações no método 8270E, incluindo:

- **CQ:** Correção de razões de tuning de DFTPP, fatores de distorção para pentaclorofenol e benzidina inferior a 2,0 e avaria percentual de 4,4'-DDT inferior a 20%
- **CCV:** O desvio de calibração do ponto médio está dentro de $\pm 20\%$ em mais de 10% dos compostos-alvo
- **ISTD:** Verificação para observar se o desvio da área do pico do padrão interno está dentro de um fator de 2

Antes do primeiro conjunto de injeções de matriz, o sistema e o liner de frita foram testados quanto à adequação do sistema, discutidos na seção anterior e calibrados usando os compostos da Tabela 1 e os parâmetros do método 8270D listados na Tabela 2.

Tabela 5. Resultados de calibração usando regressão de mínimos quadrados ponderados.

Nº do composto	Composto	R ²	Faixa de calibração (µg/mL)	Diferença percentual do padrão de nível mais baixo ($\pm 30\%$ necessário)
27	Ácido benzóico	0,9983	0,5 a 100	20,0
51	2,4-Dinitrofenol	0,9989	0,5 a 100	8,0
52	4-Nitrofenol	0,9958	0,2 a 100	-5,0
63	2-Metil-4,6-dinitrofenol	0,9964	0,5 a 100	-14,0

Resultados do estudo

Resultados de CQ

Dez liners foram testados ao longo do estudo com um total de 260 injeções de matriz e 370 injeções no total, incluindo brancos em solvente e verificações de CQ. Na sequência, as verificações de CQ e CCV foram executadas antes de quaisquer injeções de matriz. Verificações de CQ e CCV também foram completadas após cada 10 injeções de amostra de matriz, as sequências globais foram agrupadas com 20 injeções de matriz, para eficiência. Após cada sequência de 20 injeções de matriz, os resultados de CQ e CCV foram revisados. Se as verificações passassem, outra sequência de 20 execuções de matriz era inserida, até que as verificações de CQ e/ou CCV falhassem. Quando a % de avaria de DDT ultrapassou os 20%, o liner e o septo foram substituídos e o injetor e o turn top foram rapidamente limpos com cotonetes embebidos em diclorometano. Em seguida, o sistema foi novamente testado com as verificações de CQ e CCV. Após a substituição de cada liner, o percentual de avaria caiu abaixo de 20% para uma avaria média de 0,9%, onde a maior avaria inicial foi de 1,7% e a menor foi de 0,4%. Em média, 23 injeções de matriz foram

completadas antes que o limite de % de avaria de DDT (20%) fosse alcançado ou superado para os liners de frita sinterizada. A acumulação de resíduos no liner é provavelmente a causa da avaria do 4,4'-DDT porque a substituição do liner restaurou a avaria para valores muito abaixo do limite de 20% (Figura 6). Oss cortes da coluna são anotados no gráfico e foram geralmente executados após três conjuntos de dados de liner de frita.

A amostra de CQ também contém pentaclorofenol e benzidina para rastrear fatores de distorção. A Figura 7 exhibe os fatores de distorção para pentaclorofenol e benzidina, medidos após uma instalação do liner e cada conjunto de 10 injeções de matriz. Das injeções de matriz 50 a 80, o fator de distorção do pentaclorofenol aumentou de 1,1 para 1,6, o que está se aproximando do limite de 2,0. A coluna foi cortada e um novo liner foi instalado, após isto o fator de distorção retornou para 1,0. A coluna foi cortada após um aumento no fator de distorção do pentaclorofenol ao redor das injeções de matriz 220 a 240. O fator de distorção caiu para 0,8 após a substituição do liner e corte da coluna. Em média, o fator de distorção para o pentaclorofenol foi de 1,06 e o fator de distorção para a benzidina foi de 0,94.

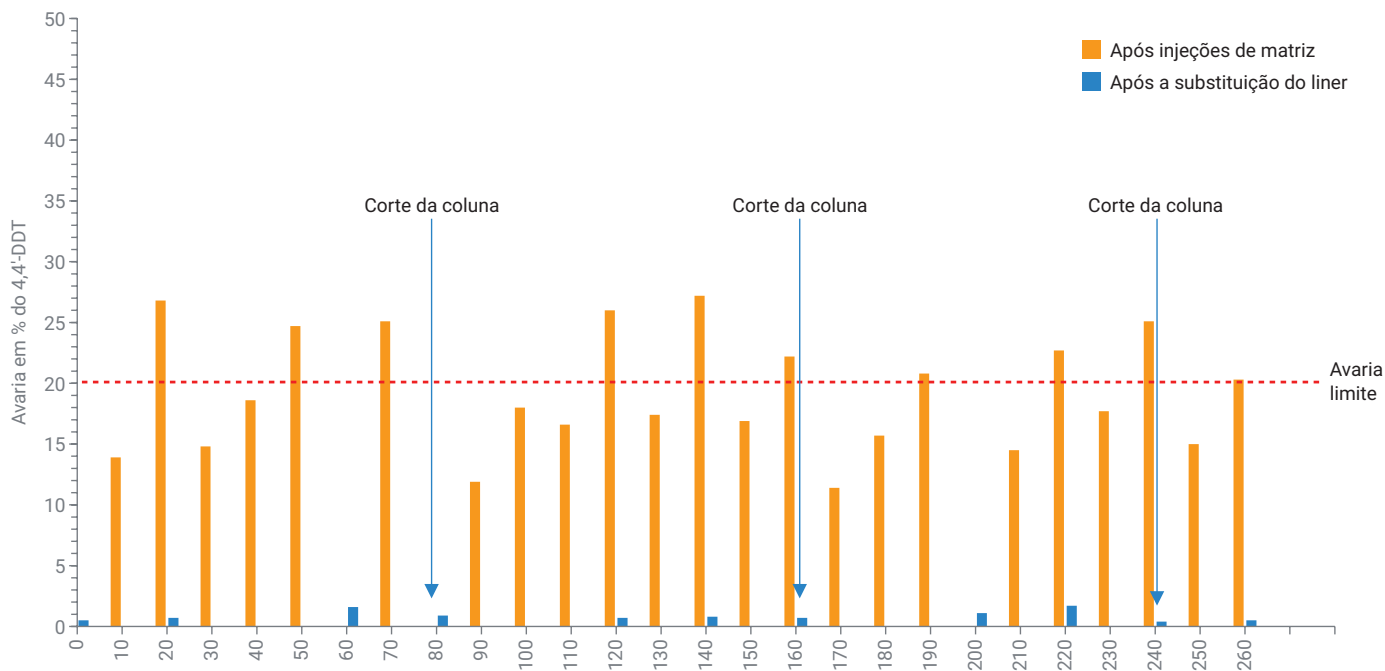


Figura 6. Avaria e recuperação do 4,4'-DDT após a mudança do liner (azul) e após a injeção da matriz (laranja). O limite de avaria do método 8270E é indicado com a linha vermelha tracejada. Os cortes da coluna estão indicados com uma seta em cada número de injeção de matriz apropriado.

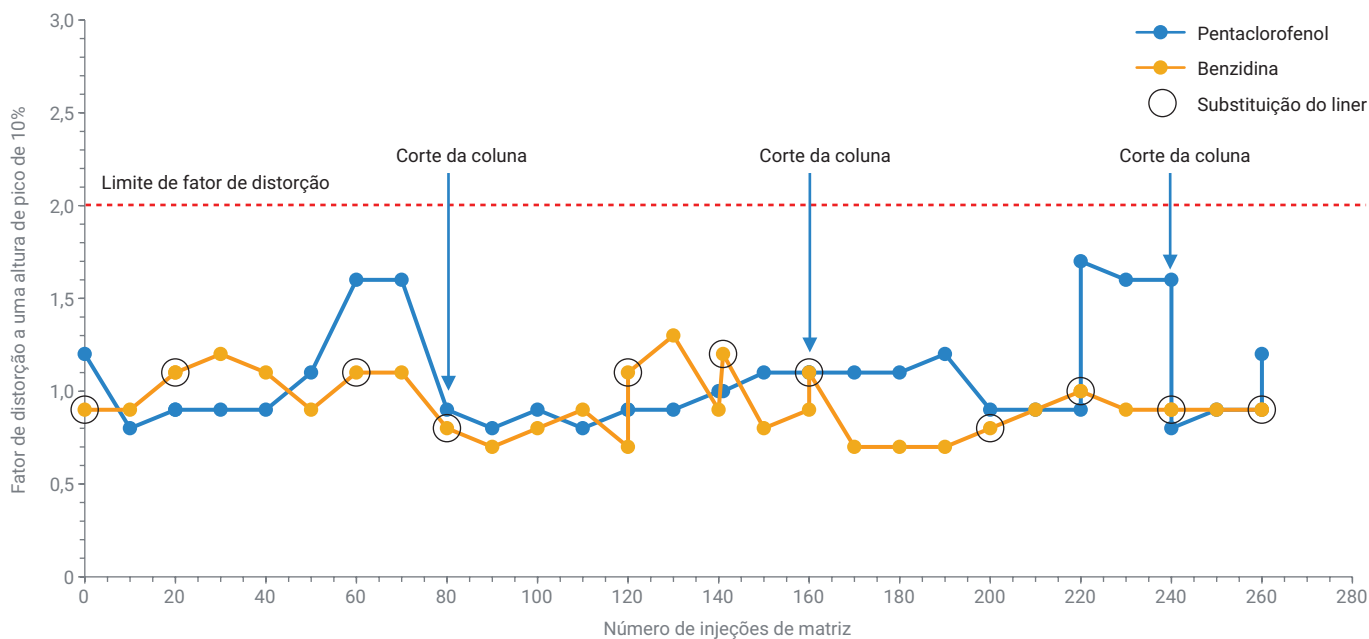


Figura 7. Medidas do fator de distorção após substituições do liner e cortes da coluna para pentaclorofenol (azul) e benzidina (laranja). O limite do fator de distorção do método 8270E é indicado com a linha vermelha tracejada. Cada mudança de liner é indicada por um círculo preto aberto e assenta sobre a medida do fator de distorção da benzidina para uma visão simplificada das alterações do liner através do número de injeções de matriz. Os cortes da coluna estão indicados com uma seta no número de injeção de matriz correspondente.

Resultados de CCV

De acordo com o método 8270, a calibração deve ser verificada a cada 12 horas injetando um padrão em um ponto médio na curva de calibração. A concentração calculada deve estar dentro de $\pm 20\%$ da concentração real para uma curva de calibração válida. Se mais de 20% dos compostos falharem na verificação de calibração, o sistema é inadequado para análise e ações corretivas deverão ser tomadas. Neste estudo, o limite de ação corretiva foi reduzido para 10% de taxa de falha para os 96 alvos e substitutos ou mais de nove compostos fora dos limites de $\pm 20\%$. A Figura 8 ilustra os resultados

do CCV, em que a falha do CCV não foi obtida antes ou com o mesmo número de injeção do que quando o limite de % de avaria de DDT foi ultrapassado. Para o liner 2, nove compostos ficaram fora da especificação do método após 30 injeções de matriz, o que ficou próximo do limite do estudo. Apêndice A Tabela 3 lista os compostos que estavam fora dos limites de CCV após a instalação do liner e quando cada liner alcançou ou ultrapassou o limite de % de avaria de DDT de 20%. Após toda alteração de liner, o número de compostos com falha na calibração caiu ou permaneceu abaixo do limite de 10% do estudo. Observe que, na maioria dos casos, a substituição do

liner reduziria o número de compostos que falham na calibração, exceto para as substituições do liner após mais de 200 injeções de matriz. Para esses liners trocados e injeções de matriz, as taxas de falha ainda estão bem abaixo do limite de 10% do estudo, mas as taxas podem ser maiores do que os valores anteriores porque a matriz migrou para a coluna. A substituição da coluna reduziu a taxa de falha do CCV para dois compostos, 4-aminobifenil e benzdina. Ambos os compostos apresentaram respostas mais altas do que a calibração inicial, indicando que a causa das falhas do CCV foi isolada na coluna e não na trajetória de fluxo ou na fonte de íons.

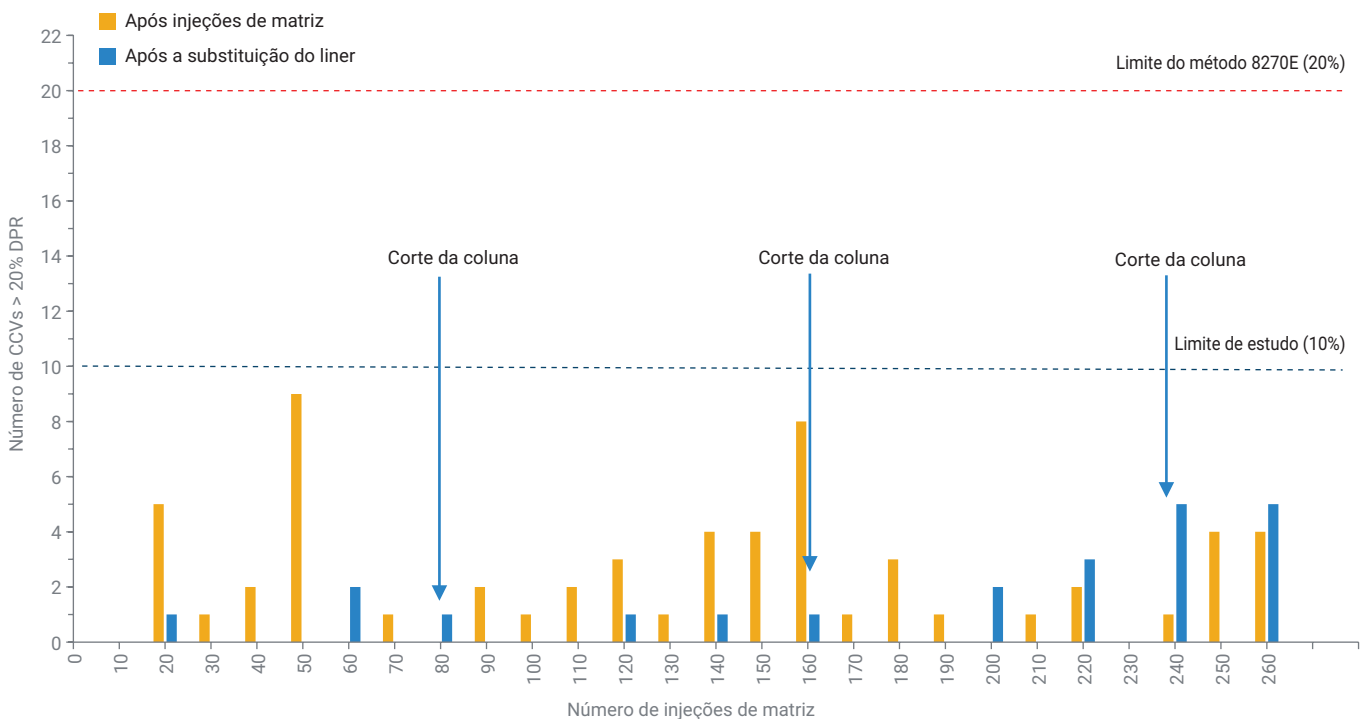


Figura 8. Número de falhas de CCV após a troca de liner (azul) e após as injeções de matriz (laranja). O limite do método 8270E está marcado com uma linha vermelha tracejada e o limite do estudo está indicado por uma linha tracejada azul. Os cortes da coluna estão indicados com uma seta no número de injeção de matriz correspondente.

Resultados de ISTD

O método 8270 afirma que uma variabilidade na área de padrões internos não deve ser um fator de 2 (de 50% a 200%) quando as áreas são normalizadas. Se esse fator da área de calibração for excedido, o sistema é inadequado para análise e ações corretivas devem ser tomadas. Normalmente, a perda de resposta para padrões internos está

relacionada à contaminação da fonte de íons. A Figura 9 mostra a área normalizada para os padrões internos de 260 injeções. Durante todo o estudo, a área do padrão interno esteve dentro do intervalo especificado. Para o liner 2 (injeções de matriz 20 a 50), houve um aumento constante na área normalizada do ISTD para 1,25 durante as 30 injeções de matriz, ponto em que a % de avaria de DDT passou de 20% (Figura 6) e o

número de falhas de CCV atingiu nove compostos (Figura 8 e Tabela A3 do Apêndice). Após a instalação de um novo liner, a área normalizada caiu ligeiramente, mas permaneceu dentro dos limites da área do ISTD. Ao longo do tempo, houve uma tendência de queda na área normalizada do ISTD, o que é esperado à medida que a coluna e a fonte são contaminadas com injeções contínuas da matriz do solo.

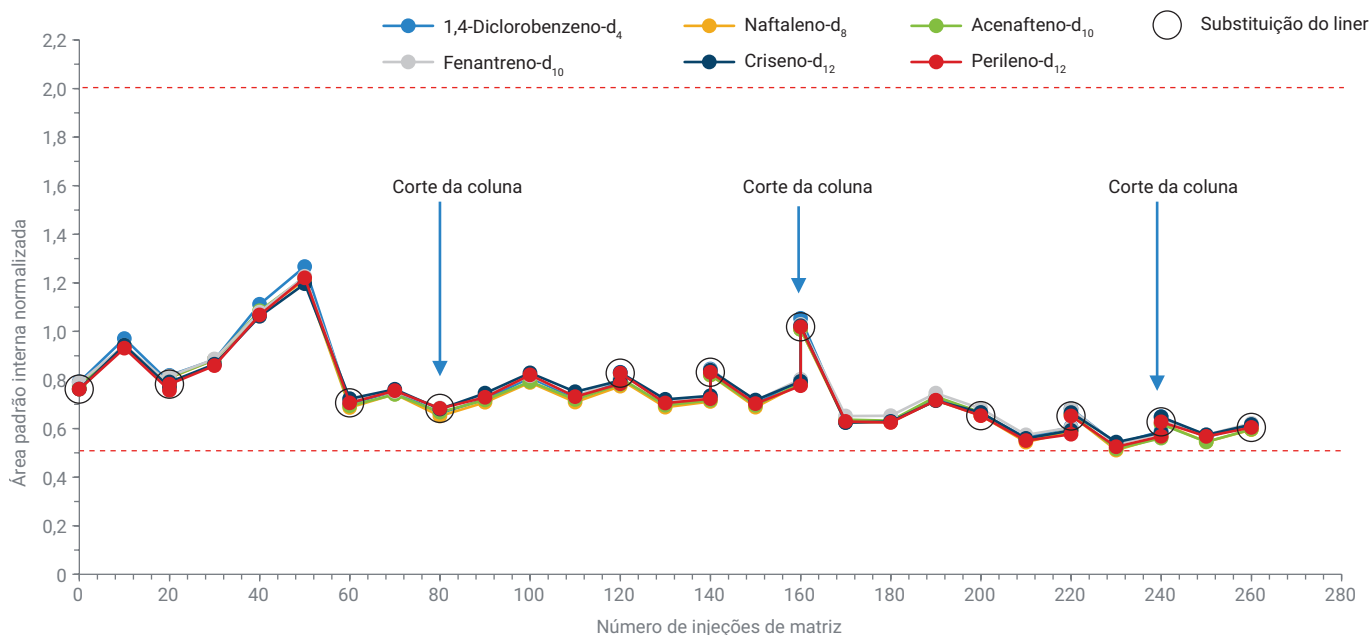


Figura 9. Área de pico do padrão interno normalizado através de 260 injeções para os seis compostos padrão internos. Cada mudança de liner é indicada por um círculo preto aberto e assenta sobre a medida de área normalizada do ISTD para uma visão simplificada das alterações do liner através do número de injeções de matriz. Os cortes da coluna estão indicados com uma seta no número de injeção de matriz correspondente.

Conclusão

Este estudo demonstra a adequação do liner splitless de frita cônico único Agilent Ultra Inert para a análise de compostos orgânicos semivoláteis. O liner pode atender facilmente aos requisitos de desempenho especificados pelo método 8270E da US EPA. Além disso, injeções repetitivas de um extrato de solo ilustraram a resiliência do liner de frita em uma matriz desafiadora, uma vez que a frita sinterizada forneceu uma barreira significativa para a matriz. Além disso, os liners de frita sinterizada têm menor risco de formação de novos locais ativos a partir da quebra da lâ de vidro ou do movimento da lâ de vidro por mudanças de pressão no injetor. Os liners de frita sinterizada também mostraram que a desativação Ultra Inert era consistente com a baixa % de avaria de 4,4'-DDT (abaixo de 1% em média) nas mudanças de liner e a capacidade de usar a mesma curva de calibração em 10 trocas de liner.

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. Na *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revisão 4, Fevereiro **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revisão 4, Junho **2018**.
4. Análise de compostos orgânicos semivoláteis usando o cromatógrafo a gás Agilent Intuvo 9000, *Agilent Technologies*, número de publicação 5991-7256PTBR, **2016**, **2018**.

Apêndice A

Apêndice Tabela A1. Tempos de retenção, fatores de resposta, fator de resposta médio e % de DPR para compostos alvo e substitutos de 0,1 a 100 µg/mL.

Nº	Composto	TR (min)	Nível de concentração (µg/mL)													Média	% de DPR
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	N-nitrosodimetilamina	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-Picoline	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Ácido metanossulfônico, éster metílico	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-Fluorofenol (substituto)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Ácido metanossulfônico, éster etílico	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Fenol-d ₅ (substituto)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Fenol	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Anilina	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Bis(2-cloroetil)éter	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-Clorofenol	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-Diclorobenzeno	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-Diclorobenzeno	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Álcool benzílico	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-Diclorobenzeno	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-Metilfenol (o-cresol)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Bis(2-cloro-1-metiletílico)éter	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Acetofenona	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	p-Cresol	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	N-nitroso-di-n-propilamina	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Hexacloroetano	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Nitrobenzeno-d ₅ (substituto)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Nitrobenzeno	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-Nitrosopiperidina	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Isoforona	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-Nitrofenol	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-Dimetilfenol	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Bis(2-cloroetoxi)metano	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Ácido benzoico	8,551	Regressão linear														
29	2,4-Diclorofenol	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-Triclorobenzeno	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Naftaleno	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-Diclorofenol	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	m-Cloroanilina	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Hexaclorobutadieno	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	N-nitrosobutilamina	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-Cloro-3-metilfenol	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-metilnaftaleno	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Hexaclorociclopentadieno	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-Triclorofenol	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-Triclorofenol	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-Fluorobifenil (substituto)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-Cloronaftaleno	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-Cloronaftaleno	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	o-Nitroanilina	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36
46	Dimetilftalato	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34
47	2,6-Dinitrotolueno	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65

Nº	Composto	TR (min)	Nível de concentração (µg/mL)													Média	% de DPR
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
48	Acenaftileno	10,642	1,980	1,718	1,991	2,052	2,056	2,176	2,105	2,099	1,893	1,874	1,774	1,711	1,705	1,933	8,56
49	m-Nitroanilina	10,755	0,208	0,188	0,236	0,275	0,279	0,307	0,312	0,323	0,296	0,303	0,285	0,276	0,264	0,273	14,87
50	Acenafteno	10,835	1,545	1,272	1,360	1,385	1,386	1,434	1,354	1,350	1,229	1,213	1,153	1,111	1,110	1,300	10,13
51	2,4-Dinitrofenol	10,867	Regressão linear														
52	4-Nitrofenol	10,931	Regressão linear														
53	Pentaclorobenzeno	10,963	0,706	0,595	0,645	0,676	0,672	0,694	0,661	0,665	0,606	0,598	0,557	0,564	0,557	0,631	8,43
54	2,4-Dinitrotolueno	11,001	0,317	0,280	0,346	0,402	0,413	0,459	0,459	0,467	0,429	0,429	0,413	0,362	0,361	0,395	14,65
55	Dibenzofurano	11,011	1,956	1,664	1,830	1,895	1,879	1,977	1,865	1,819	1,665	1,628	1,539	1,471	1,430	1,740	10,61
56	1-Naftalenamina	11,092	1,148	1,019	1,139	1,184	1,200	1,236	1,035	1,113	1,000	1,047	1,005	1,073	1,077	1,098	7,12
57	2,3,4,6-Tetraclorofenol	11,140	0,329	0,299	0,345	0,362	0,362	0,390	0,392	0,403	0,371	0,376	0,354	0,348	0,341	0,359	7,85
58	2-Naftalenamina	11,177	1,231	0,987	1,212	1,257	1,215	1,230	0,846	1,084	0,948	1,072	1,031	1,068	1,077	1,097	11,53
59	Ftalato de dietila	11,257	1,763	1,370	1,631	1,502	1,518	1,588	1,501	1,499	1,377	1,372	1,224	1,184	1,131	1,435	12,74
60	Fluoreno	11,364	1,515	1,239	1,418	1,468	1,471	1,528	1,453	1,432	1,297	1,250	1,149	1,065	1,042	1,333	12,76
61	4-Clorofenil-fenil éter	11,370	0,749	0,635	0,718	0,723	0,735	0,750	0,713	0,705	0,641	0,614	0,561	0,507	0,486	0,657	13,91
62	p-Nitroanilina	11,380	0,251	0,223	0,287	0,313	0,323	0,352	0,361	0,372	0,340	0,286	0,281	0,305	0,283	0,306	14,23
63	2-Metil-4,6-dinitrofenol	11,418	Regressão linear														
64	Difenilamina	11,493	2,231	1,880	2,185	2,239	2,271	2,379	2,257	2,244	2,013	1,955	1,790	1,635	1,550	2,048	13,02
65	Azobenzeno	11,530	0,647	0,556	0,629	0,666	0,679	0,715	0,695	0,806	0,726	0,708	0,685	0,656	0,638	0,678	8,68
66	2,4,6-Tribromofenol (substituto)	11,610	0,167	0,140	0,163	0,175	0,173	0,189	0,191	0,193	0,173	0,179	0,164	0,152	0,150	0,170	9,48
67	Fenacetina	11,803	0,283	0,240	0,287	0,319	0,322	0,359	0,365	0,370	0,336	0,347	0,302	0,302	0,280	0,316	12,26
68	4-Bromofenil-fenil éter	11,867	0,261	0,228	0,254	0,266	0,268	0,276	0,274	0,273	0,243	0,242	0,227	0,199	0,196	0,247	11,10
69	Hexaclorobenzeno	11,921	0,336	0,294	0,316	0,327	0,334	0,345	0,335	0,333	0,299	0,296	0,279	0,263	0,258	0,309	9,53
70	Pentaclorofenol	12,124	0,158	0,139	0,164	0,179	0,185	0,205	0,213	0,216	0,193	0,191	0,178	0,168	0,165	0,181	12,48
71	4-Aminobifenil	12,129	0,781	0,682	0,779	0,805	0,786	0,836	0,755	0,834	0,751	0,742	0,687	0,603	0,589	0,741	10,71
72	Pentacloronitrobenzeno	12,140	0,104	0,091	0,107	0,116	0,114	0,125	0,126	0,126	0,112	0,112	0,105	0,102	0,100	0,111	9,68
73	Pronamide	12,188	0,352	0,300	0,362	0,387	0,394	0,420	0,407	0,394	0,357	0,358	0,338	0,321	0,309	0,361	10,44
74	Fenantreno	12,348	1,451	1,198	1,219	1,211	1,248	1,285	1,227	1,218	1,100	1,059	1,021	0,925	0,958	1,163	12,47
75	Antraceno	12,391	1,296	1,120	1,190	1,261	1,272	1,293	1,230	1,169	1,042	0,999	0,917	0,925	0,958	1,129	12,75
76	Dibutilftalato	12,899	1,503	1,172	1,285	1,318	1,341	1,435	1,427	1,372	1,225	1,193	1,099	1,013	0,968	1,258	13,12
77	Fluoranteno	13,573	1,281	1,155	1,248	1,315	1,317	1,399	1,370	1,311	1,170	1,146	1,072	1,028	0,993	1,216	10,83
78	Benzidina	13,734	0,467	0,433	0,482	0,438	0,394	0,452	0,368	0,438	0,350	0,427	0,427	0,437	0,451	0,428	8,74
79	Pireno	13,846	1,415	1,300	1,397	1,447	1,476	1,540	1,502	1,432	1,276	1,233	1,102	1,053	1,062	1,326	12,78
80	p-Terfenil-d ₁₄ (substituto)	14,044	1,000	0,876	0,968	1,028	1,018	1,111	1,036	1,051	0,963	0,981	0,924	0,863	0,854	0,975	8,01
81	p-Dimetilaminoazobenzeno	14,231	0,224	0,188	0,246	0,277	0,274	0,319	0,311	0,333	0,311	0,331	0,322	0,311	0,318	0,290	15,66
82	Butil benzil ftalato	14,755	0,445	0,394	0,472	0,517	0,511	0,599	0,598	0,629	0,591	0,627	0,609	0,583	0,600	0,552	13,80
83	3,3'-Diclorobenzidina	15,665	0,419	0,355	0,404	0,448	0,458	0,495	0,476	0,503	0,473	0,488	0,456	0,426	0,403	0,446	9,69
84	Benzo[a]antraceno	15,686	1,535	1,610	1,409	1,407	1,393	1,487	1,365	1,395	1,258	1,341	1,263	1,185	1,188	1,372	9,28
85	Criseno	15,761	1,254	1,134	1,220	1,228	1,257	1,325	1,230	1,220	1,098	1,131	1,073	1,012	0,920	1,162	9,78
86	Bis(2-etilhexil)ftalato	15,814	0,666	0,571	0,689	0,783	0,809	0,882	0,895	0,939	0,890	0,908	0,863	0,784	0,715	0,799	13,95
87	Di-n-octil ftalato	17,253	0,948	0,867	1,044	1,185	1,234	1,393	1,439	1,559	1,454	1,535	1,493	1,441	1,448	1,311	17,71
88	Benzo[b]fluoranteno	17,874	1,270	1,076	1,203	1,300	1,342	1,438	1,385	1,488	1,469	1,535	1,480	1,518	1,588	1,392	10,60
89	7,12-Dimetilbenzo[a]antraceno	17,879	0,517	0,439	0,507	0,546	0,556	0,607	0,598	0,630	0,598	0,623	0,614	0,610	0,628	0,575	10,11
90	Benzo[k]fluoranteno	17,933	1,215	1,089	1,217	1,303	1,284	1,428	1,311	1,375	1,237	1,145	1,087	0,938	0,924	1,196	12,93
91	Benzo(a)pireno	18,489	1,119	0,945	1,072	1,176	1,159	1,298	1,240	1,319	1,223	1,275	1,216	1,194	1,214	1,189	8,45
92	3-Metilcolantreno	19,120	0,529	0,475	0,545	0,575	0,588	0,644	0,637	0,665	0,615	0,633	0,603	0,599	0,591	0,592	8,82
93	Dibenzo[a, j]acridina	20,077	0,838	0,738	0,842	0,887	0,909	0,997	0,960	1,018	0,937	0,955	0,906	0,905	0,890	0,906	8,10
94	Indeno[1,2,3-cd]pireno	20,355	1,065	0,935	1,021	1,071	1,097	1,208	1,172	1,238	1,158	1,215	1,314	1,289	1,244	1,156	9,66
95	Dibenzo(a,h)antraceno	20,414	1,067	0,945	1,050	1,108	1,130	1,232	1,196	1,245	1,134	1,111	1,034	0,998	0,968	1,094	8,72
96	Benzo[ghi]perileno	20,810	1,089	0,956	1,039	1,106	1,005	1,210	1,137	1,177	1,084	1,069	0,996	0,977	0,956	1,061	7,76

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

Nº	Composto	TR (min)	Nível de concentração (µg/mL)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Ácido benzóico	8,551	NA	NA	0,6	0,68	0,86	NA	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
y = 0,004829x - 0,002393, 1/x, R² = 0,9983															
51	2,4-Dinitrofenol	10,867	NA	NA	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
y = 0,00522x - 0,001372, 1/x, R² = 0,9989															
52	4-Nitrofenol	10,931	NA	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
y = 0,007200x - 8,818888 × 10 ⁻⁴ , ponderação 1/x, R² = 0,9958															
63	2-Metil-4,6-dinitrofenol	11,418	NA	NA	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
y = 0,005832x - 2,620849 × 10 ⁻⁴ , ponderação 1/x, R² = 0,9964															

Tabela A3. Nomes de compostos na mistura de verificação de calibração contínua (CCV) que não passaram na verificação CCV ($\pm 20\%$ RF médio da curva de calibração) por liner quando o liner foi instalado e quando o liner atingiu 20% de avaria do 4,4'-DDT.

Compostos com falha no CCV		
Número do liner	Instalação/substituição do liner	Compostos que falharam no CCV quando o liner/sistema atinge > 20% de avaria de DDT
Liner 1	–	Bis(2-cloro-1-metiletiló)éter 2,4-dinitrofenol <i>p</i> -Nitroanilina <i>Bis</i> (2-etilhexil) ftalato <i>Di-n</i> -octil ftalato
Liner 2	2-Metil-4,6-dinitrofenol	2,4,6-Triclorofenol <i>o</i> -Nitroanilina 2,6-Dinitrotolueno Pentaclorofenol Benzidina <i>p</i> -Dimetilaminoazobenzeno Butil benzil ftalato <i>Di-n</i> -octil ftalato Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
Liner 3	2-Metil-4,6-dinitrofenol Benzidina	2,4-Dinitrofenol
Liner 4	2-Metil-4,6-dinitrofenol	Ácido benzóico Pentaclorofenol 2,4,6-Tribromofenol
Liner 5	2-Metil-4,6-dinitrofenol	2,6-Dinitrotolueno <i>p</i> -Nitroanilina 2,4,6-Tribromofenol Pentaclorofenol
Liner 6	2-Metil-4,6-dinitrofenol	<i>o</i> -Nitroanilina 2,6-Dinitrotolueno 2,4-Dinitrotolueno 2,3,4,6-Tetraclorofenol <i>p</i> -Nitroanilina 2,4,6-Tribromofenol Pentaclorofenol Benzidina
Liner 7	2-Metil-4,6-dinitrofenol	Ácido benzóico
Liner 8	2-Metil-4,6-dinitrofenol Benzidina	<i>p</i> -Nitroanilina 2,6-Dinitrotolueno
Liner 9	Ácido benzóico 2,4-Dinitrofenol 2-Naftilamina	Hexaclorociclopentadieno
Liner 10	Ácido benzóico <i>p</i> -Nitroanilina 2-metil-4,6-dinitrofenol 2,4,6-Tribromofenol Pentaclorofenol	2,4-Dinitrotolueno <i>p</i> -Nitroanilina 2,4,6-Tribromofenol Pentaclorofenol

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.