

Amostradores Headspace Agilent 8697

Operação



Avisos

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Nenhuma parte deste material pode ser reproduzida de qualquer forma ou por qualquer meio (incluindo armazenamento e recuperação eletrônica ou a tradução para outro idioma) sem autorização prévia por escrito da Agilent Technologies, Inc. de acordo com as leis de direitos autorais americanas e internacionais.

Nº de peça do manual

G4511-99004

Edição

Segunda edição, abril de 2023
Primeira edição, fevereiro de 2021

Impresso nos EUA ou na China

Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610 EUA

安捷伦科技（上海）有限公司
上海市浦东新区外高桥保税区
英伦路 412 号
联系电话：（800）820 3278

Garantia

O material contido neste documento é fornecido "no estado em que se encontra" e está sujeito a alterações, sem aviso prévio em edições futuras. Além disso, com o máximo rigor permitido pelas leis aplicáveis, a Agilent isenta-se de responsabilidade em relação a garantias, expressas ou implícitas, em relação a este manual e a qualquer informação contida nele, incluindo mas não limitado as garantias implícitas de adequação comercial e adequação a um propósito específico. A Agilent não será responsável por erros ou por danos incidentais ou consequenciais relacionados ao fornecimento, ao uso ou ao desempenho deste documento ou de qualquer informação nele contida. Se a Agilent e o usuário possuírem um acordo por escrito em separado com os termos de garantia cobrindo o material neste documento que entrem em conflito com esses termos, os termos de garantia do documento em separado prevalecerão.

Avisos de segurança

CUIDADO

Um aviso de CUIDADO representa um perigo. Ele chama a atenção para um procedimento, prática ou algo semelhante que, se não forem corretamente realizados ou cumpridos, podem resultar em avarias no produto ou perda de dados importantes. Não prossiga após uma indicação de CUIDADO até que as condições indicadas sejam completamente compreendidas e atendidas.

AVISO

Um AVISO representa um perigo. Ele chama a atenção para uma prática, um procedimento operacional ou similares que, se não forem seguidos corretamente poderão resultar em lesões pessoais ou fatais. Não prossiga após uma indicação de AVISO até que as condições indicadas tenham sido totalmente compreendidas e atendidas.

Índice

1 Introdução

- Introdução 8
- Técnicas do Headspace 9
- Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop 10
- O Agilent 8697 Amostrador headspace 13
- Sobre este manual 14
- Conhecendo melhor o amostrador headspace 15
 - LED indicador de status 16
 - Botão Park e indicador 16

2 O fluxo de trabalho de operações

- Fluxo de trabalho de operação de rotina 18
- Fluxo de trabalho de desenvolvimento de método 19

3 Consumíveis

- Consumíveis para análise de headspace 22

4 Vials de amostra

- Tipos de vials de amostra 26
- Septos e tampas dos vials de amostra 27
- Rótulos dos vials 28
 - Códigos de barras disponíveis 29
- Preenchimento dos vials de amostra 30
- Tampar um vial de amostra 31
 - Tampe um vial de amostra usando um crimpador eletrônico 31
 - Tampe um vial de amostra usando um crimpador manual 32
 - Verificações visuais de crimpagem de vials 33
 - Verifique a crimpagem adequada usando o Teste de Vazamento do Vial do Usuário 34
- Estacionar ou Desestacionar a Bandeja 35
- Instalar um Suporte de Vial 36
- Carregar uma Amostra na Bandeja 37

5 Parâmetros do Método HS

Parâmetros do Método HS	40
Interface de usuário local	41
Interface do navegador	42
Resumo de parâmetros de método	43
Determinar o Tempo do Ciclo do GC	46
Determinar o tempo do ciclo do GC	46
Validar o tempo do ciclo do GC	47
Operação e especificações da placa de resfriamento	48
Temperatura	48
Fonte de resfriamento	48
Condensado e condições ambientais	49

6 Sequências do HS

O que é uma sequência HS?	52
Sequências, Modos de Extração e Punções de Vials	53
Sequências e Rendimento	54
Amostras de Prioridade	55
Ações de sequência do método	56
Tipos de problemas de sequência tratados	56
Ações disponíveis	57
Ao usar um MS	57
Ações de Sequência da Interface do Navegador e do Sistema de Dados	58
Parar, Abortar ou Pausar uma Sequência na Corrida	59
Status do Vial	60

7 Parâmetros

Parâmetros do Headspace	62
Parâmetros > Configuração > Headspace	62
Parâmetros > Calibração > Headspace	63
Parâmetros > Modo de Serviço > Headspace	66
Parâmetros > Agendador: Conservação de recursos	66

8 Como Funciona o Amostrador Headspace 8697

Como o HS Processa um Vial de Amostra	68
Como o HS Equilibra um Vial	69
Como o HS Pressuriza um Vial	70
Fluxo para pressão	70
Pressão	70
Volume constante	70
Verificação dinâmica de vazamentos	71
Como o HS Preenche o Loop de Amostra (Extrai uma Amostra)	72
Modo de preenchimento de loop padrão	72
Modo de preenchimento de loop personalizado	72
Tipos de Extrações e Injeções de HS	73
Extração padrão	74
Extrações múltiplas de headspace	75
Extrações de headspace concentradas	75
Ventilação da pressão residual do vial	75
Como o HS Reduz o Carryover	76

9 Desenvolvimento de método

Visão geral	78
Considere a Amostra e a Matriz	79
Teoria da análise do headspace	79
Impacto de K e razão de fase	80
Considere o Injetor do GC	82
Carregue um Método Semelhante	83
Editar o Novo Método	84
Temperaturas	84
Intervalos de tempo	84
Vial e loop	85
Modos de preenchimento	85
Ventilação e purga	87
Outros parâmetros	88
Desenvolver e melhorar o método	89
Uso do incremento de parâmetros	89
Tamanho do vial	91
Agitação do vial	91
Tamanho do loop de amostra	91

Pressurização do vial	91
Enchendo o loop de amostras	92
Modo de extração	95
Otimizar Rendimento	96
Configuração de um Novo Método	97
Executar Corridas em Branco	98
10 Feedback de Manutenção Antecipada	
Feedback de Manutenção Antecipada do HS	100

Introdução

Introdução 8

Técnicas do Headspace 9

Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop 10

Sobre este manual 14

Conhecendo melhor o amostrador headspace 15

Este capítulo apresenta o instrumento Agilent 8697 Amostrador headspace, identificando os principais componentes e as técnicas gerais de amostragem do headspace.

Introdução

A análise do headspace é uma técnica para analisar componentes voláteis de uma matriz de amostra. A análise de headspace coleta uma amostra do volume do ambiente sobre uma matriz de amostra, onde os compostos voláteis existem em estado gasoso em níveis previsíveis.

A análise de headspace é usada para situações em que:

- O analito de interesse é volátil a temperaturas inferiores a 300 °C.
- A matriz de amostra é um sólido, pasta ou um líquido que não seja fácil de ser injetado em um injetor do GC.
- A preparação da amostra para permitir fácil injeção de líquido é difícil atualmente.

A análise de headspace oferece diversas vantagens sobre as injeções tradicionais:

- Preparação de amostra mais simples. A amostra não precisa ser processada em um líquido injetável.
- Analise diretamente uma ampla variedade de matrizes de amostra (sólidos, pastas, líquidos e gases).
- As colunas duram mais, com menos manutenção. O volume do headspace acima da matriz da amostra é mais limpo do que a matriz. Ao injetar menos contaminantes, a coluna analítica dura mais e exige menos manutenção (corte, aquecimento, substituição da proteção da coluna etc.).
- Alta precisão.
- A temperatura do forno no headspace pode ser ajustada para excluir seletivamente os componentes mais pesados da análise. Isso permite programas e resfriamentos mais rápidos do forno e maior vida útil da coluna.

Técnicas do Headspace

Neste momento, existem três técnicas principais para realizar a análise do headspace.

Amostragem dinâmica do headspace: Esta técnica, tipicamente parte de um sistema de purga e trap, usa um fluxo contínuo de gás de arraste para purgar quaisquer componentes voláteis da matriz de amostra. Esses analitos são geralmente captados em um adsorvente. Após um tempo especificado, o trap é aquecido, liberando os compostos adsorvidos, que são varridos para o injetor do GC.

Amostragem estática do headspace: Esta técnica utiliza um recipiente de amostra fechado e um sistema de amostragem. Depois de colocar a matriz de amostra no vial de amostragem vedado, a matriz de amostra é aquecida por um tempo especificado, durante o qual o vial também pode ser agitado para ajudar a conduzir compostos voláteis da matriz e para o volume do headspace. Após um tempo especificado, o vial é perfurado, pressurizado e uma quantidade dos vapores do headspace é retirada e injetada no injetor do GC.

Micro Extração em Fase Sólida: Nesta técnica, uma sonda com um adsorvente é colocada em um vial que contém a matriz de amostra. Os analitos de interesse adsorvem na sonda de amostra. O uso de diferentes adsorventes fornece flexibilidade para analisar diferentes compostos de interesse (enquanto ignora outros). Após um tempo especificado, a sonda é aquecida para expulsar os analitos, que são varridos para a coluna do GC.

Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop

Existem duas técnicas principais de headspace de amostragem estática, transferência de pressão e válvula e loop. Uma terceira técnica, executando a injeção manualmente usando uma seringa hermética, não fornece resultados facilmente reproduzíveis.

O sistema de válvula e loop, como usado no 8697, também aquece e agita o vial por um determinado período de tempo. No entanto, o sistema Agilent usa um loop de amostra de volume conhecido para coletar a amostra. As etapas de amostragem para o sistema de válvula e loop são:

1 Introdução

Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop

- 1 Uma sonda perfura o vial.
- 2 O amostrador pressuriza o vial com gás. Consulte **Figura 1**.

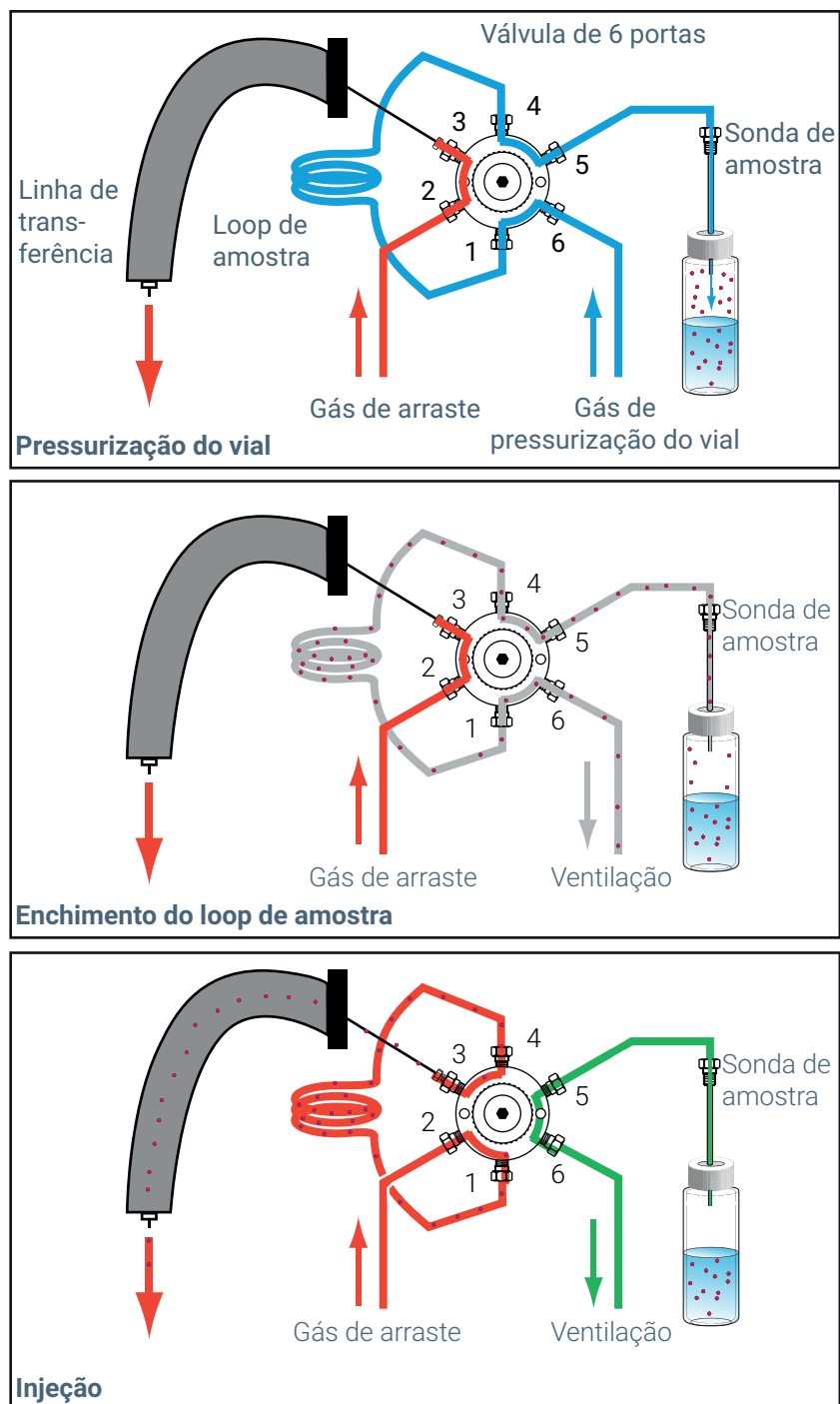


Figura 1. Estágios de amostragem e injeção do sistema de válvulas e loops

1 Introdução

Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop

- 3 Após o equilíbrio em pressão, os gases pressurizados do vial são ventilados através do loop de amostra, preenchendo o loop com amostra. Observe que o vial ventila para a pressão atmosférica, neste caso, e não para uma pressão elevada na cabeça da coluna. Além disso, o 8697 pode controlar o fluxo de gás no loop de amostra de modo que a amostragem termine antes que o vial se despressurize completamente.
- 4 Após o loop de amostra se equilibrar, a válvula muda e o loop de amostra se torna parte do caminho de fluxo para o injetor do GC. O gás de arraste varre a quantidade de amostra conhecida para o injetor do GC para análise.

O Agilent 8697 Amostrador headspace

O Agilent 8697 Amostrador Headspace (HS) é um sistema de amostragem headspace de válvula e loop com uma capacidade de 48 vials ou uma capacidade de 120 vials (com bandeja XL). O HS usa um forno de 12 vials para equilibrar amostras à temperatura. Uma vez que o maior tempo de espera na análise de headspace é normalmente o tempo de estabilização, usar um forno com vários vials permite ao HS aumentar o rendimento ao estabilizar diversos vials de uma vez.

O HS 8697 é controlado através da touchscreen, interface do navegador ou conexão do sistema de dados do GC. Ele estende as configurações de GC existentes para incluir os parâmetros do método HS, configurações, rastreamento de feedback de manutenção precoce, entradas de log, exibições de status atual e assim por diante. O HS 8697 é um componente integrado do GC.

Para distinguir entre entradas de status do GC e do HS, a touchscreen e as exibições de status da interface do navegador serão exibidas antes do **Headspace** para distinguir as entradas do HS das entradas do GC. Assim, a touchscreen pode exibir a temperatura do forno do HS 8697 como **Temperatura do Forno do Headspace** e a temperatura do forno do GC não terá prefixo ou anotação. Por exemplo, veja a figura abaixo.



Method



Diagnostics



Maintenance



Logs



Settings



?



Parameter



Setpoint



Actual



+ Add

Headspace Oven Temperature	80.00 °C	80.00 °C	✕
Headspace Vial Flow	20.000 mL/min	20.001 mL/min	✕
Headspace Vial Pressure	0.384 psi	0.001 psi	✕
Headspace Aux Pressure	OFF	19.330 psi	✕

STATUS: READY

⬆

⬆

Sequence

Method

Sample

Est. Remaining







Figura 2. Itens de Status Headspace de Exemplo

Sobre este manual

Este manual descreve os conceitos e tarefas necessários para a operação rotineira do amostrador headspace, bem como as informações necessárias para executar tarefas mais avançadas e desenvolvimento de métodos.

Conhecendo melhor o amostrador headspace

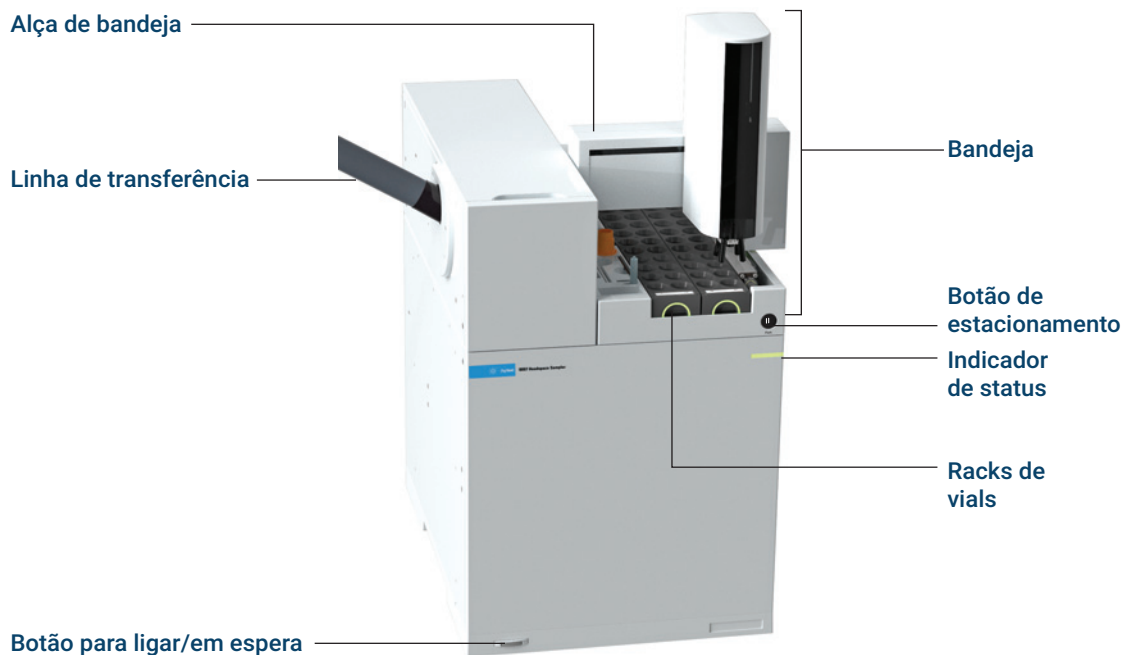


Figura 3. Vista frontal

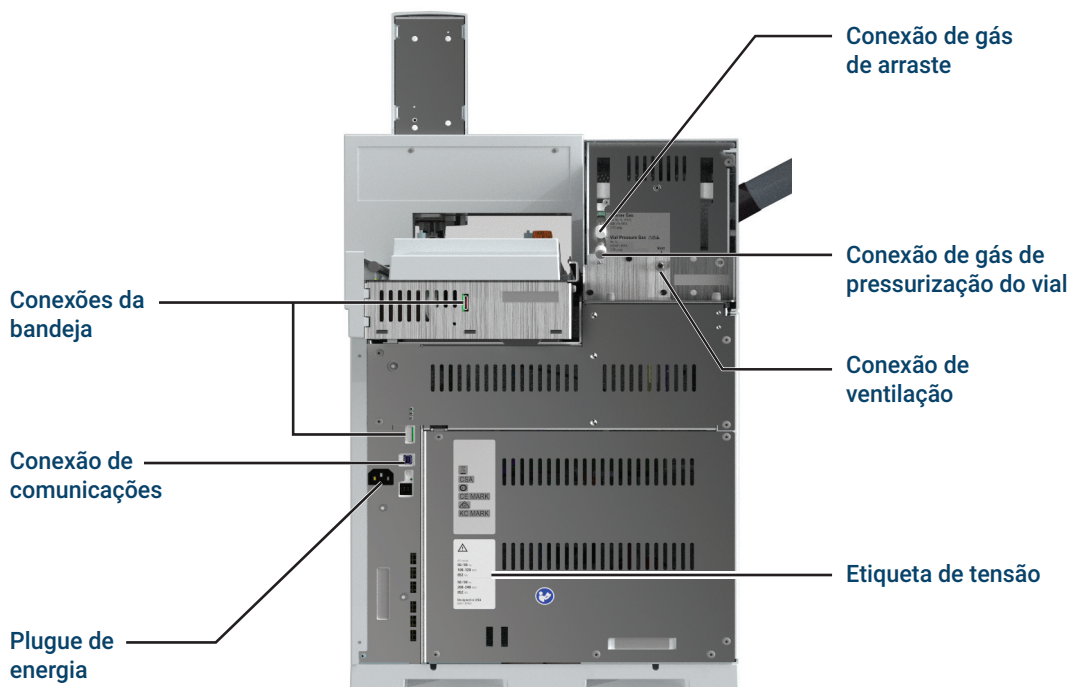


Figura 4. Vista traseira

LED indicador de status

O HS inclui um indicador de status no painel frontal para permitir que você determine rapidamente seu status geral e prontidão. O indicador de status muda de cor, dependendo do estado atual do HS.

- Verde: Indica que o HS está pronto para operação.
- Amarelo: Indica que o HS não está pronto para operação. A alimentação está ligada e disponível, mas nem todos os parâmetros atingiram os pontos de ajuste operacionais. Pode aparecer uma mensagem de aviso ou de outra natureza. Verifique a touchscreen do GC para obter informações adicionais.
- Vermelho: Indica uma falha ou outra condição séria. Pode aparecer uma mensagem de falha ou de outra natureza. Verifique a touchscreen do GC para obter informações adicionais. O HS não poderá ser usado até que a condição de falha seja resolvida.

Além do LED indicador, informações detalhadas de status aparecem na touchscreen do GC conectada e através da interface do navegador do GC.

Botão Park e indicador

O botão Park do HS também inclui uma luz indicadora. Quando acesa, a bandeja está na posição de descanso e o HS não está pronto. Para a bandeja entrar ou sair do descanso, pressione o botão **Park**. Consulte **“Estacionar ou Desestacionar a Bandeja”** na página 35.

Fluxo de trabalho de operação de rotina 18

Fluxo de trabalho de desenvolvimento de método 19

Esta seção descreve o fluxo de trabalho básico para usar o amostrador headspace.

Fluxo de trabalho de operação de rotina

A **Figura 5** resume o fluxo de operação normal para a análise de headspace. Esse fluxo de trabalho pressupõe que o amostrador headspace está configurado e que os métodos e amostras são conhecidos.



Figura 5. Fluxo de trabalho de análise de headspace de rotina

Fluxo de trabalho de desenvolvimento de método

A **Figura 6** resume o fluxo de trabalho para desenvolvimento de métodos. Para obter detalhes sobre o desenvolvimento de métodos, consulte **“Desenvolvimento de método”** na página 77.

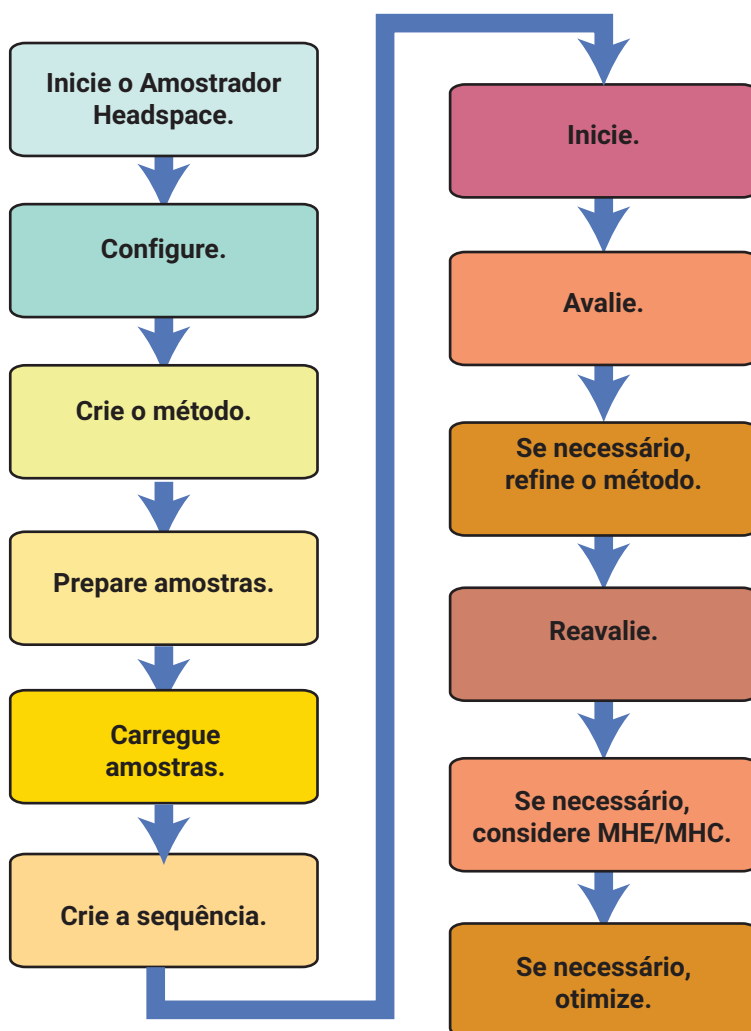


Figura 6. Fluxo de trabalho para desenvolvimento de método

2 O fluxo de trabalho de operações

Fluxo de trabalho de desenvolvimento de método

Consumíveis para análise de headspace 22

Esta seção relaciona as peças normalmente usadas, como vials e loops de amostra, necessários para as operações de rotina do Agilent 8697 Amostrador headspace. Os procedimentos para substituição dessas peças podem ser encontrados neste manual ou no manual de **Manutenção**.

Consumíveis para análise de headspace

As tabelas abaixo fornecem uma lista de suprimentos comuns para o amostrador headspace e a análise de headspace. Para obter as mais recentes peças disponíveis, visite o site da Agilent em www.agilent.com.

Tabela 1 Peças e padrões do amostrador headspace

Descrição	Número de peça
Kit de teste de vazamento. Inclui:	G4556-67010
Anilha sem orifício	5181-7458
Septos de 11 mm com baixo sangramento, 5/pct.	5182-3413
Vial de teste de vazamento	G4511-20180
Plugue de encaixe de 1/8 pol.	0100-1526
Plugue ZDV de aço inoxidável de 1/16 de polegada (tampa da válvula de 6 portas)	G6600-80039
Rack de vials de bandeja, 8697	G4511-60402
Etiquetas para o rack de vials da bandeja	
Etiquetas do rack 1	G4511-90401
Etiquetas do rack 2	G4511-90402
Etiquetas do rack 3	G4511-90403
Etiquetas do rack 4	G4511-90404
Etiquetas do rack 5	G4511-90405
Filtro de limpeza de gás de substituição, gás de arraste (usado para gás de pressurização do vial)	CP17973
Wafer de corte da coluna, cerâmica	5181-8836
Sonda de amostra desativada	G4556-63825
Válvula de 6 portas, rotor de substituição, série WT, 300 psi, 350 °C	1535-4952
Clipe retentor de loop de amostra, 1 cada:	G4556-20177
1 un. usado com loops de amostra de 0,025, 0,05 e 0,10 mL	
2 un. usados com loops de amostra de 0,5 e 1,0 mL	
1 cada usado com loops de amostra de 3,0 mL	
Clipe retentor de loop de amostra, 1 cada:	G4556-20178
1 un. usado com loops de amostra de 0,025, 0,05 e 0,10 mL	
Liner do injetor para uso com acessório de linha de transferência de HS	
Liner estreito ultrainerte de 2,0 mm	5190-6168
Padrões	
Amostra de OQ/PV de headspace	5182-9733

Tabela 2 Peças da linha de transferência do amostrador headspace

Descrição	Número de peça
Componentes da linha de transferência	
Septos de linha de transferência (9 mm)	5183-4801
Anilha, poliimida, grafite, 5/pacote	
0,53 mm, 1/32 pol. para tubo OD 0,50 x 0,80 mm	0100-2595
ID de 0,4 mm, para colunas de até 250 µm od	5190-1437
Porca de septo, linha de transferência, para injetores com divisão/sem divisão e multimodo	G3452-60845
Porca cega, tubulação de aço inoxidável de 1/16 de polegada	01080-83202
Porca e união redutora para válvula de 6 portas e conexão da linha de transferência, 1/16 polegadas a 1/32 polegadas	0100-2594
Linhas de transferência	
Sílica fundida desativada, 250 µm x 5 m	160-2255-5
Sílica fundida desativada, 320 µm x 5 m	160-2325-5
Sílica fundida desativada, 450 µm x 5 m	160-2455-5
Sílica fundida desativada, 530 µm x 5 m	160-2535-5
Aço inoxidável desativado ProSteel, 5 m de comprimento	160-4535-5
Luva para tubulação ProSteel, 5 m de comprimento	4177-0607
Peças para conexão à interface de voláteis	
Anilha, 0,4 mm VG cond. 0,25 col lng 10/pc	5062-3508
Anilha, 0,5 mm VG cond. 0,32 col lng 10/pc	5062-3506
Anilha, 0,8 mm VG cond. 0,53 col lng 10/pc	5062-3538

Tabela 3 Loops de amostra para o amostrador headspace

Descrição	Número de peça
Loops de amostra, inertes	
0,025 mL	G4556-80101
0,05 mL	G4556-80102
0,1 mL	G4556-80103
0,5 mL	G4556-80105
1,0 mL	G4556-80106
1,0 mL, certificado	G4556-80126
2,0 mL	G4556-80107
3,0 mL	G4556-80108
3,0 mL, certificado	G4556-80128
5,0 mL	G4556-80109

Tabela 4 Tampas e vials do headspace

Descrição	Número de peça
Vials certificados com fundo plano	
Vials certificados de headspace com fundo plano, 20 mL, 100/pct.	5182-0837
Vials certificados de headspace com fundo plano, 10 mL, 100/pct.	5182-0838
Tampas de headspace de 20 mm, com septos	
Tampa tipo crimp de headspace, certificada, em alumínio, septo em PTFE/Si, 20 mm, 100/pct.	5183-4477
Kits de vials de headspace	
Kit de vials Vial de headspace de 20 mL, de tampa "crimp" e fundo plano, tampas "crimp" de peça única de alumínio prateado com recurso de segurança, septos de silicone PTFE/brancos, 100/pct	5182-0840
Lacradores e deslacradores	
E-crimpador de alta potência A-Line, com fonte de alimentação, garras de 20 mm	5191-5624
Lacrador eletrônico de linha A para tampas de 20 mm	5191-5615
Deslacrador eletrônico de linha A para tampa de 20 mm	5191-5613
Lacrador manual ergonômico para tampas de 20 mm	5040-4669
Deslacrador manual ergonômico para tampas de 20 mm	5040-4671

Tabela 5 Peças de reposição da placa de resfriamento

Descrição	Número de peça
Conjunto de rack para vials de metal (5)	G4512-60402
Tubo de gotejamento do resfriador	G4522-20540
Bandeja de gotejamento secundária	G4556-40680
Conjunto de porcas e anilhas, 1/4 pol., latão	5080-8752
Porca, 1/4 pol., latão	0100-0056
União do anteparo, 1/4 pol	G4522-20500
Presilha, mangueira, 0,468-0,531 pol. comp., 0,22 pol. larg.	1400-3298

Tipos de vials de amostra	26
Septos e tampas dos vials de amostra	27
Rótulos dos vials	28
Preenchimento dos vials de amostra	30
Tampar um vial de amostra	31
Estacionar ou Desestacionar a Bandeja	35
Instalar um Suporte de Vial	36
Carregar uma Amostra na Bandeja	37

Esta seção discute a seleção de vials de amostra, a preparação da amostra e o manuseio dos vials com o amostrador headspace Agilent 8697.

Tipos de vials de amostra

O amostrador headspace aceita vials de amostra de 10 mL, 20 mL ou 22 mL. Defina o tamanho do vial no método. O tamanho do vial pode mudar com cada novo método usado em uma sequência, mas não dentro de um método. Usar um tamanho de vial diferente do esperado pelo método causa uma exceção em tempo de execução.

O amostrador headspace usa vials de amostra claros ou âmbar, com tampas tipo crimp ou vials com tampas de rosca. Use vials de vidro âmbar para amostras sensíveis à luz. Ambos os tipos estão disponíveis com fundos planos ou arredondados. Consulte seu catálogo da Agilent de consumíveis e suprimentos para obter tipos de vials aceitáveis ou visite o site da Agilent em www.agilent.com. Vials de amostra incompatíveis podem causar erros na garra.

Os vials devem atender às especificações mostradas na **Figura 7**.

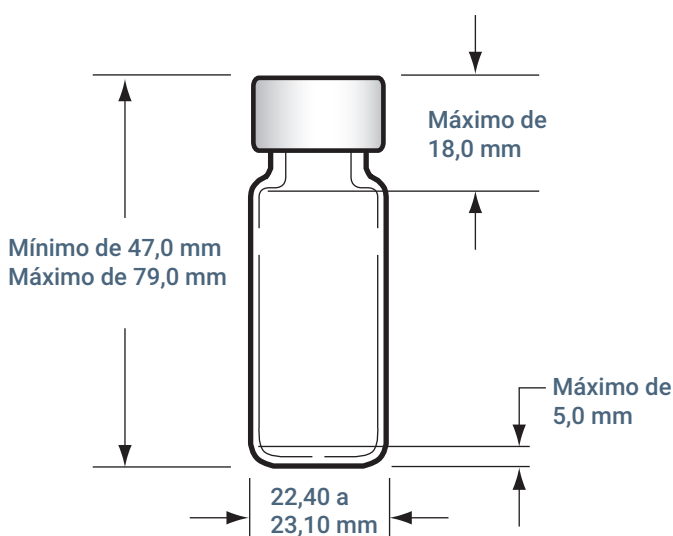


Figura 7. Dimensões dos vials suportados

Evite reutilizar vials. Usar vials mais de uma vez aumenta sua chance de rompimento.

Septos e tampas dos vials de amostra

Há dois tipos diferentes de septos usados com tampas tipo crimp e tampas com rosca, cada um com diferentes características de relaxamento e resistência a solventes.

Material do septo	Compatível com	Incompatível com	Capacidade de relaxamento	Temperatura máxima*
PTFE/borracha butílica	Resistência do PTFE até ser perfurado, depois, os septos ou revestimento terão a compatibilidade da borracha (ACN, acetona, DMF, álcoois, dietilamina, DMSO, fenóis)	Solventes clorados, aromáticos, hidrocarbonetos, dissulfeto de carbono	Boa	< 125 °C
PTFE/borracha de silicone	Resistência do PTFE até ser perfurado, depois, os septos terão a compatibilidade do silicone (álcool, acetona, éter, DMF, DMSO)	ACN, THF, clorofórmio, benzeno, piridina, tolueno, hexano, heptano	Média	< 180 °C
PTFE/silicone de alta temperatura	Resistência do PTFE até ser perfurado, depois, os septos terão a compatibilidade do silicone (álcool, acetona, éter, DMF, DMSO)	ACN, THF, clorofórmio, benzeno, piridina, tolueno, hexano, heptano	Média	< 300 °C
* Aproximadamente. Consulte as recomendações do fabricante.				

As tampas dos vials vêm com ou sem um recurso de segurança que permite ventilar o vial se a pressão interna exceder a cerca de 310 kPa (45 psi).

Em geral, não use tampas tipo crimp ou septos mais de uma vez para análise de headspace.

Consulte também o site da Agilent em www.agilent.com para ver os tipos de vials aceitos.

Rótulos dos vials

CUIDADO

Certifique-se de que todos os rótulos e tintas possam suportar as temperaturas do forno sem se degradar.

Se estiver usando etiquetas, a etiqueta precisa estar em conformidade com as dimensões abaixo. Se também estiver sendo usado um leitor de código de barras (G4527A), os rótulos de código de barras devem atender às dimensões gerais para rótulos, além das especificações de localização mostradas.

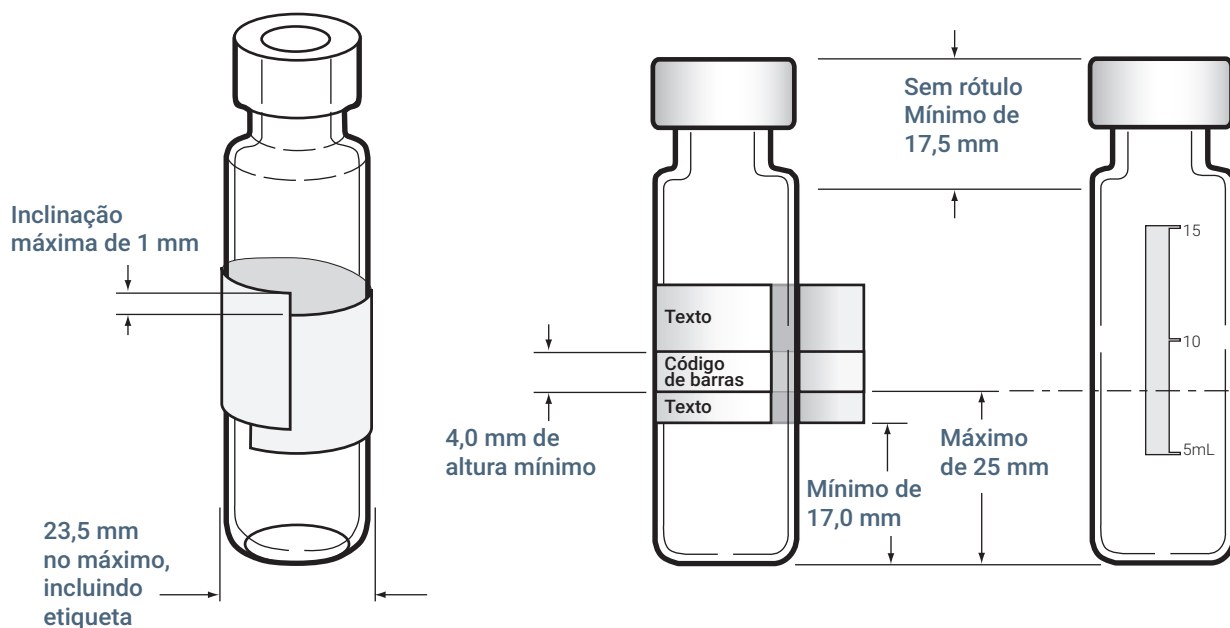


Figura 8. Especificações de etiqueta do vial e de código de barras (vial de 20 mL mostrado)

CUIDADO

As dimensões corretas do vial de amostra são fundamentais para a operação adequada de garra. Os vials e os rótulos que não atendem a essas especificações podem causar erros do amostrador. Chamados de manutenção e reparos causados devido a vials e rótulos que não atendem a essas especificações não são cobertos pela garantia ou contrato de manutenção.

Para confirmar o posicionamento da etiqueta, coloque um vial com etiqueta no leitor de código de barras. Vá para **Diagnóstico > Headspace > Ações Manuais > Ler Código de Barras**. O leitor de código de barras tentará ler um código de barras do vial.

Além disso, as etiquetas de código de barras devem:

- Ser resistentes ao calor (para evitar degradação ou carbonização quando aquecido)
- Usar um acabamento fosco ou outro não brilhante. Rótulos de código de barras brilhantes podem refletir a luz ambiente e interferir com o leitor.

Códigos de barras disponíveis

O leitor de código de barras pode ler qualquer uma das seguintes simbologias:

- Código 3 de 9
- Código 128
- Matriz 2 de 5
- Padrão 2 de 5
- Intercalado 2 de 5
- UPC-A
- EAN/JAN 13
- EAN/JAN 8
- UPC-E

Preenchimento dos vials de amostra

Em geral, encha os vials de amostra até a metade ou menos. Embora as quantidades de amostra possam variar dependendo da análise, não encha os vials mais do que os limites máximos mostrados em **Figura 9**. Preencher o vial corretamente garante que a probe de amostragem não entrará em contato com a matriz durante a amostragem. Se necessitar de mais amostras, use um vial maior ou aperfeiçoe o método, para melhorar os resultados. Consulte **“Desenvolvimento de método”** na página 77 para mais informações.

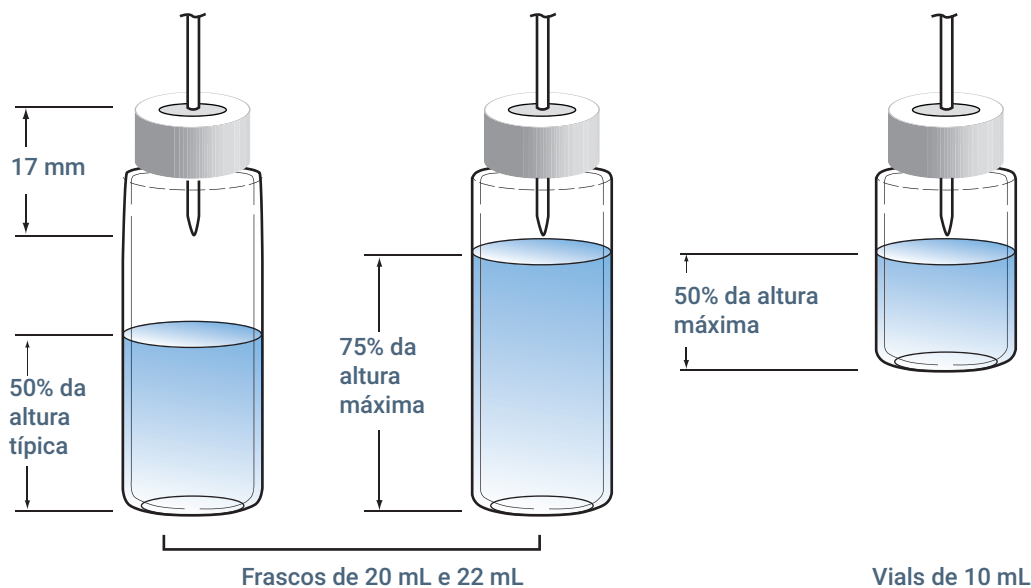


Figura 9. Limites de preenchimento do vial

Tampar um vial de amostra

O vial deve ser selado adequadamente, para garantir que os gases do headspace não escapem prematuramente. Para lacrar os vials, use um lacrador projetado para vials headspace, com tampas de 20 mm, para selar os vials. Tampas e vials com rosca também estão disponíveis. Consulte **“Consumíveis para análise de headspace”** na página 22.

Ao tampar os vials usando um crimpador:

- 1 Comece utilizando alguns vials vazios para prática até que os lacres pareçam aceitáveis. Consulte **“Tampe um vial de amostra usando um crimpador eletrônico”** ou **“Tampe um vial de amostra usando um crimpador manual”**.
- 2 Prepare cinco (5) vials de teste que contenham a amostra a ser analisada.
- 3 Use o **Teste de Vazamento do Vial do Usuário integrado do HS** para verificar se os vials estão bem vedados e para receber um limite de taxa de vazamento sugerido para o método. Se você executar o teste com vials vazios, o teste não pode sugerir um limite de taxa de vazamento útil, mas avalia se as tampas estão vedadas. Consulte **“Verifique a crimpagem adequada usando o Teste de Vazamento do Vial do Usuário”**.

Tampe um vial de amostra usando um crimpador eletrônico

Os crimpadores eletrônicos oferecem várias vantagens sobre os crimpadores manuais:

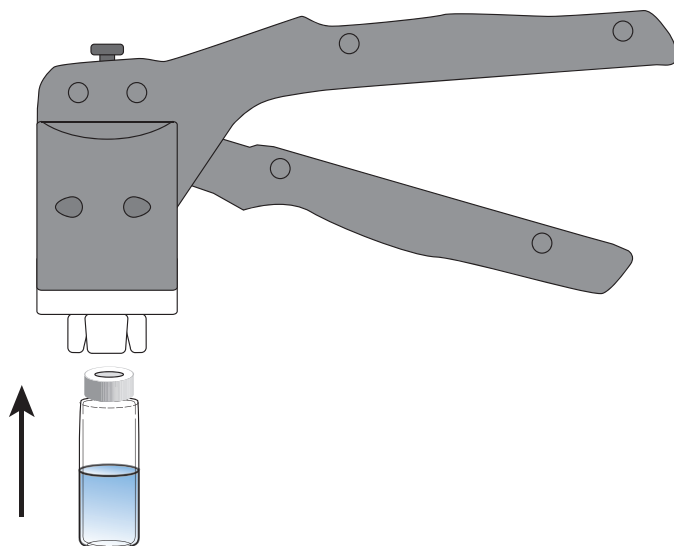
- Fácil de definir e manter uma configuração de crimpagem (a configuração de crimpagem é geralmente digital).
- Crimpagem consistente, independente do operador ou da força da mão.
- Faça facilmente a crimpagem dos vials de aço.

Para usar um crimpador eletrônico, consulte suas instruções.

- 1 Antes de começar, limpe as superfícies internas das garras do lacrador.
- 2 Se estiver usando septos e tampas separados, coloque um septo em uma tampa de vial com o lado de PTFE de encontro ao vial. Tome cuidado para não contaminar o septo.
- 3 Posicione a tampa de cabeça para baixo sobre uma mesa.
- 4 Coloque a amostra no vial. (A maioria dos vials não deve ser preenchida acima de 50%, mas alguns podem alcançar 75%. Consulte **“Preenchimento dos vials de amostra”**.)
- 5 Coloque o conjunto septo e tampa sobre a abertura do vial.
- 6 Tampe o vial como descrito nas instruções do crimpador eletrônico.
- 7 Verifique o correto lacramento de cada vial. Consulte **“Verificações visuais de crimpagem de vials”**.

Tampe um vial de amostra usando um crimpador manual

- 1 Antes de começar, limpe as superfícies internas das garras do lacrador.
- 2 Se estiver usando septos e tampas separados, coloque um septo em uma tampa de vial com o lado de PTFE de encontro ao vial. Tome cuidado para não contaminar o septo.
- 3 Posicione a tampa de cabeça para baixo sobre uma mesa.
- 4 Coloque a amostra no vial. (A maioria dos vials não deve ser preenchida acima de 50%, mas alguns podem alcançar 75%. Consulte **"Preenchimento dos vials de amostra"**.)
- 5 Coloque o conjunto septo e tampa sobre a abertura do vial.
- 6 Levante o vial até o lacrador.
- 7 Com pressão lenta e constante, aperte as manoplas do lacrador para selar o vial. (Aperte as manoplas até que elas alcancem o parafuso de ajuste.)



- 8 Verifique o correto lacramento de cada vial. Consulte **"Verificações visuais de crimpagem de vials"**.

Verificações visuais de crimpagem de vials

Verifique o correto lacramento de cada vial.

A **Figura 10** mostra as tampas de vial adequadas e inadequadas.

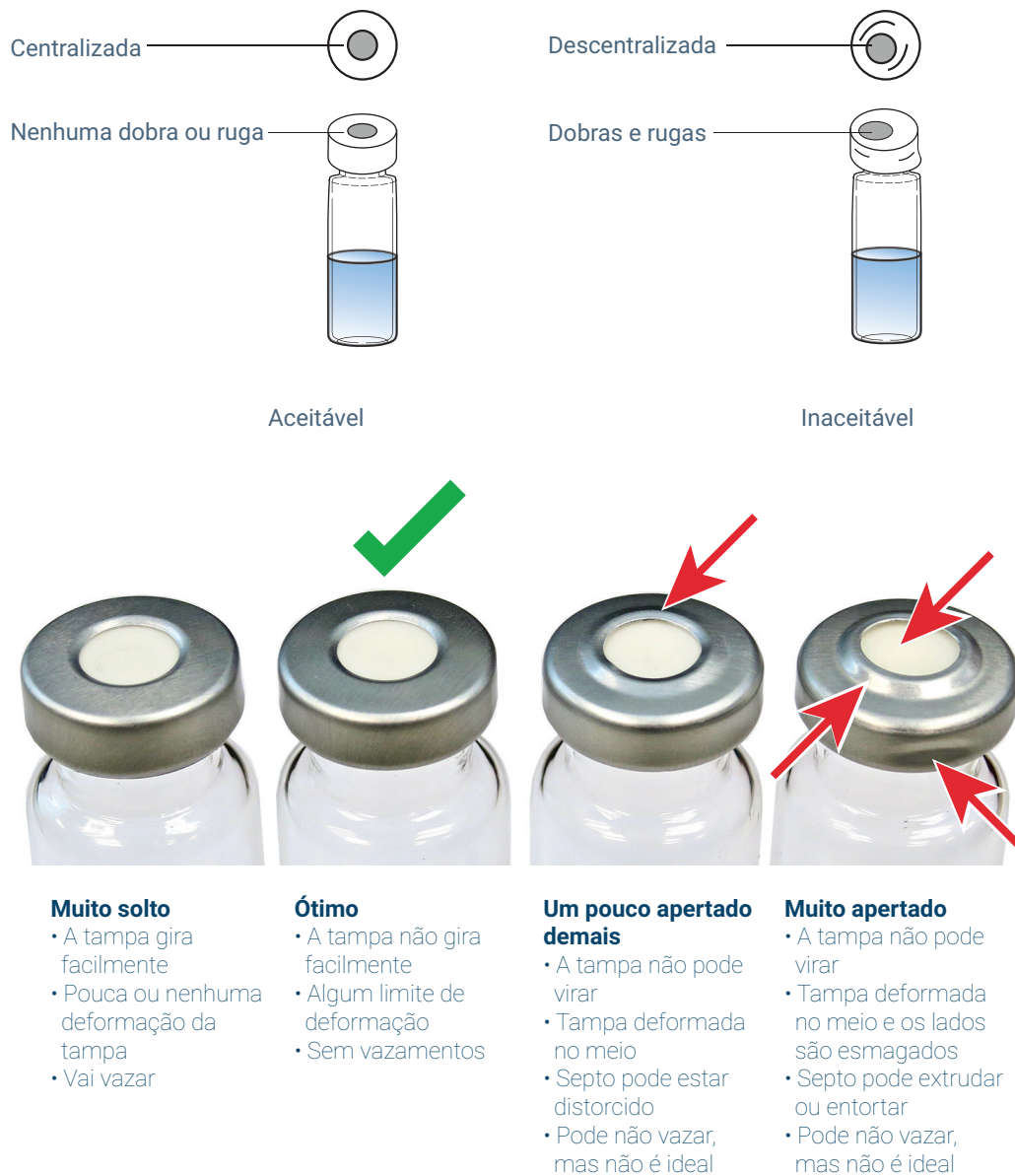


Figura 10. Tampas de vial aceitáveis e inaceitáveis

- Certifique-se de que não haja dobras ou vincos na parte da tampa que envolve o pescoço do vial. Para remover dobras ou vincos, gire o vial cerca de 10° e lacre-o novamente. Ajuste o lacrador para um lacre mais folgado, girando o parafuso de ajuste no sentido horário.

- A tampa deve ser apertada com os dedos. Se a tampa estiver frouxa, ajuste o lacrador para um lacre mais apertado, girando o parafuso de ajuste no sentido anti-horário. Lacre a tampa novamente. Se a tampa estiver muito apertada, o septo será distorcido e o vial pode vaziar.
- Assegure-se de que cada tampa tenha um septo plano centralizado sobre a parte superior do vial.
 - Se o septo não estiver plano, remova a tampa, gire o parafuso de ajuste do lacrador no sentido horário, e tente novamente.
 - Se a tampa não estiver centralizada, remova-a e garanta que a nova tampa esteja plana sobre o vial, antes de pressionar o lacrador.

Observe que o excesso de crimpagem coloca tensão adicional na tampa e no vial.

Verifique a crimpagem adequada usando o Teste de Vazamento do Vial do Usuário

A melhor maneira de determinar se a ferramenta de crimpagem está ajustada corretamente e se os vials estão devidamente tampados é usar o teste integrado do instrumento.

- 1 Primeiro, prepare um vial vazio e com tampa para prática como descrito em **“Tampe um vial de amostra usando um crimpador eletrônico”** ou **“Tampe um vial de amostra usando um crimpador manual”**. Inspeção para ter certeza de que parece aceitável. O vial para injetáveis deve ter a aparência ideal em **Figura 10**. Caso contrário, ajuste o crimpador e prepare mais vials de prática vazios até que você tenha um vial que pareça ideal.
- 2 Na touchscreen do GC ou na interface do navegador, acesse **Diagnósticos > Testes de Diagnóstico > Headspace > Teste de Vazamento do Vial do Usuário**.
- 3 Inicie o teste.
- 4 Siga as instruções para preparar vials de amostra e execute o teste. Você preparará 5 vials usando a amostra que planeja analisar. Se os vials passarem, registre a configuração usada para tampar os vials e use essa configuração para fazer vials de amostras futuros. Se os vials falharem no teste de vazamento, ajuste o crimpador e repita o teste com vials novos.

Observe que, ao usar vials de teste que contêm amostra, o **Teste de Vazamento do Vial do Usuário** também sugerirá um limite de taxa de vazamento para o método. Se desejar, edite o método para usar este limite de taxa de vazamento sugerido.

Se você alterar ferramentas de crimpagem ou apresentar vazamentos com um novo lote de vials, septos ou tampas, execute novamente este teste.

Estacionar ou Desestacionar a Bandeja

Estacionar a bandeja move o suporte da bandeja para uma posição segura. Quando estacionada, é possível carregar os vials nos suportes ou instalar e remover suportes do HS.

Pressione o botão park para colocar a bandeja em descanso. O botão park acende para indicar que a bandeja está no descanso.

Pressione o botão park novamente para retirar a bandeja e prepará-la para uso.

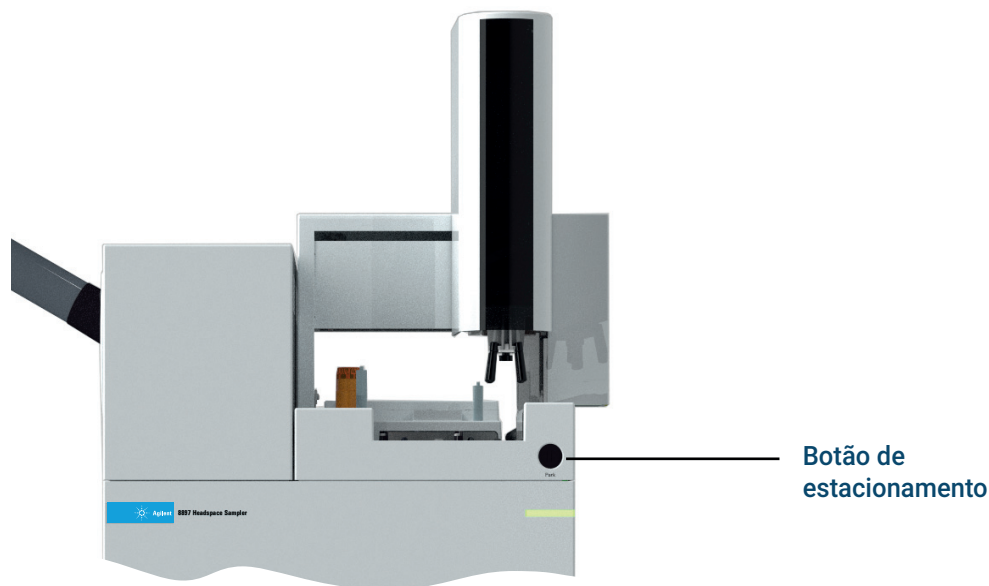


Figura 11. Localização do botão de estacionamento

Não é possível iniciar uma sequência se a bandeja estiver estacionada.

Estacionar a bandeja durante uma sequência pausa a sequência. Os vials em processo continuam funcionando normalmente, mas os vials não conseguem entrar ou sair do forno até que a bandeja não esteja estacionada.

Instalar um Suporte de Vial

- 1 Pressione o botão park da bandeja para "estacionar" a bandeja (move a alça para uma posição de repouso para facilitar o acesso à área do suporte do vial). Consulte **Figura 10**.

CUIDADO

Evite movimentos excessivos ao manusear racks de vials. Se a amostra cobrir o septo ou cobrir o vial mais que o normal, o resultado pode ser alterado.

- 2 Enquanto estiver segurando a parte da frente do suporte, deslize o suporte para trás e para baixo do clipe de montagem, na parte superior do HS. Depois, baixe lentamente a frente da bandeja no local.

Quando instalado corretamente, um LED branco na parte frontal da prateleira da bandeja acende.

- 3 Pressione o botão de descanso da bandeja para preparar a bandeja para uso.

Carregar uma Amostra na Bandeja

- 1 Pressione o botão park para "estacionar" a bandeja (move a alça para uma posição de repouso para facilitar o acesso aos suportes do vial).
- 2 Coloque os vials tampados na bandeja como desejado. Consulte **Figura 12**.

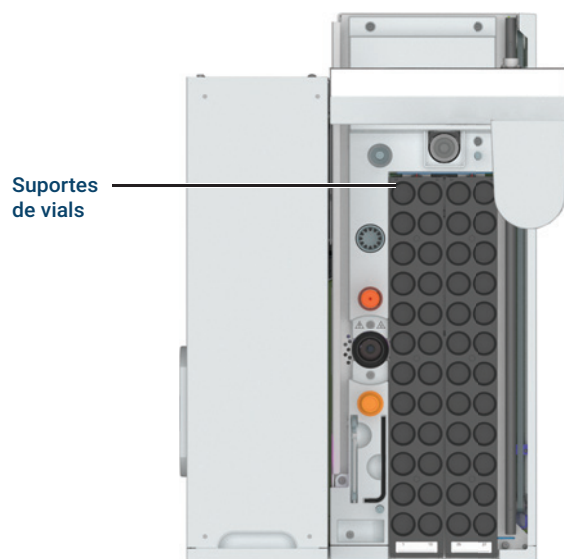


Figura 12. Posições do vial da bandeja (mostrada bandeja de 48 vials, a bandeja de 120 vials é similar)

- 3 Pressione o botão park para preparar a bandeja para uso.

4 Vials de amostra

Carregar uma Amostra na Bandeja

Parâmetros do Método HS 40

Resumo de parâmetros de método 43

Determinar o Tempo do Ciclo do GC 46

Operação e especificações da placa de resfriamento 48

Este capítulo descreve as configurações do método disponíveis para o HS. Faça todas as configurações do método usando a touchscreen ao toque do GC, a interface do navegador ou no sistema de dados. Para saber mais sobre o desenvolvimento do método HS, consulte **“Desenvolvimento de método”** na página 77.

Parâmetros do Método HS

O HS 8697 adiciona suas configurações e parâmetros do método ao método para o GC. Acesse como qualquer outra configuração do método GC, usando a touchscreen, a interface do navegador ou o sistema de dados do GC.

O HS acrescenta:

- **Temperaturas** para o forno headspace, loop de amostra e linha de transferência, mais a temperatura esperada da bandeja (quando a placa de resfriamento da bandeja estiver presente)
- **Intervalos de tempo** para estabilização e injeção, além do tempo do ciclo do GC (usado para cálculos de sobreposição e rendimento da amostra)
- Parâmetros do **Vial** para o tamanho, preenchimento, agitação e ventilação após a injeção

A maioria dos parâmetros do método HS é acessada através da guia **Métodos** na touchscreen do GC ou na interface do navegador. No entanto, algumas configurações estão localizadas em lugares diferentes entre a touchscreen e a interface do navegador. As configurações para tipos de gás, as dimensões da linha de transferência, o fluxo do vial em espera, a prontidão e as simbologias de código de barras são encontradas em **Parâmetros** (⚙️) > **Configuração** > **Headspace** para a tela sensível ao toque, mas são encontradas em **Método** > **Configuração** > **Headspace** para a interface do navegador.

Consulte também “**Parâmetros > Configuração > Headspace**” na página 62. Observe que, embora você defina o tipo de código de barras no método ou como uma configuração, as decisões sobre como usar códigos de barras e como lidar com problemas de código de barras são tomadas apenas através de um sistema de dados. A interface do navegador não é compatível com códigos de barras em sequências.

Interface de usuário local

Headspace		
Temperatures		
	Setpoint	Actual
☒ Oven	80.00 °C	80.00 °C
☒ Loop	85.00 °C	85.02 °C
☒ Transfer Line	85.00 °C	85.00 °C
Times		
Vial Equilibration	2.000 min	
Injection Duration	0.500 min	
GC Cycle	9.00 min	

Figura 13. Parâmetros do método de headspace mostrados na interface de usuário local do GC

As configurações para o tipo de linha de transferência, volume de loop de amostra, tipo de gás e configurações semelhantes alteradas com pouca frequência podem ser encontradas na tela sensível ao toque em **Configurações** (⚙️) > **Configuração** > **Headspace**.

Configuration	
Headspace	
Settings	
Transfer Line Type Fused Silica ▼	Transfer Line Diameter 350.00 µm
Loop Volume 0.100 mL	Vial Gas Type He ▼

Figura 14. Parâmetros de headspace mostrados na interface de usuário local do GC (8890 GC)

Interface do navegador

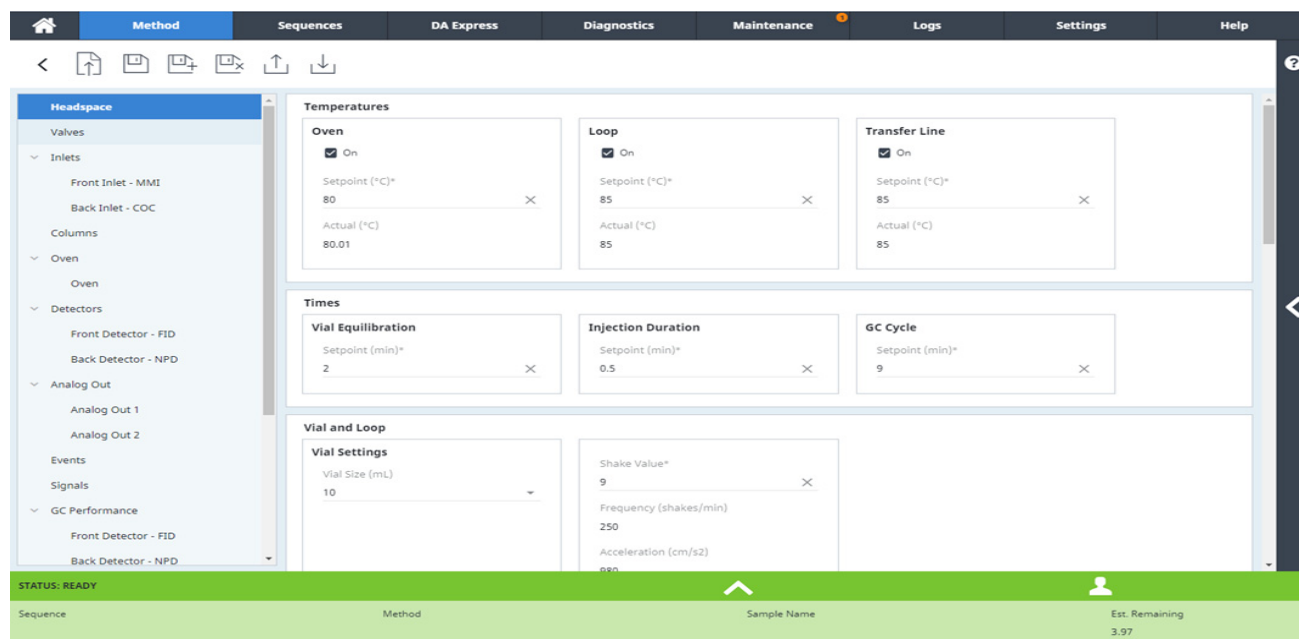


Figura 15. Parâmetros do método de headspace mostrados na interface do navegador (GC 8890)

Ao usar a interface do navegador, observe que o método também inclui os parâmetros para a configuração do headspace, como o tipo de gás de pressurização do vial.

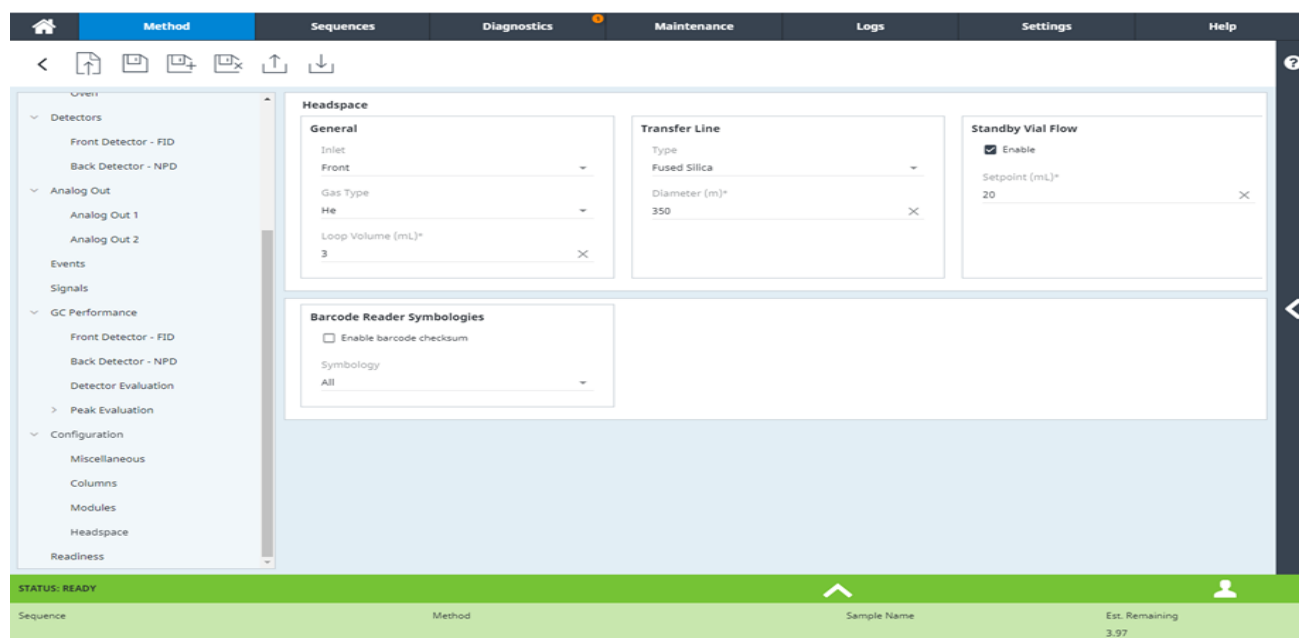


Figura 16. Parâmetros de configuração do método de headspace mostrados na interface do navegador (GC 8890)

Resumo de parâmetros de método

Esta seção lista os parâmetros, juntamente com uma breve descrição de cada um deles. Para obter descrições detalhadas dos modos de preenchimento, consulte **“Desenvolvimento de método”** na página 77.

Tabela 6 Parâmetros de método comum

Caminho	Parâmetro	Descrição
Método		
Temperaturas	Forno	Temperatura do forno para estabilização do vial.
	Loop	Temperatura do loop de amostra e da válvula.
	Linha de transferência	Temperatura da linha de transferência.
	Placa de resfriamento	A temperatura esperada da bandeja, +/- 5°C. O GC ficará Pronto desde que a temperatura da bandeja seja Valor Esperado +/- 5°C. O HS monitora, mas não controla a temperatura da bandeja.
Intervalos de tempo	Equilíbrio do vial	Tempo para o vial se equilibrar no forno antes da punção.
	Duração da injeção	Tempo para varrer os vapores do loop de amostra do injetor do GC.
	Ciclo do GC	Tempo para o GC concluir sua execução, incluindo o tempo para resfriar e ficar pronto para a próxima execução. Consulte “Determinar o Tempo do Ciclo do GC” na página 46.
Vial e loop	Tamanho do Vial (mL)	Selecione o tamanho do vial de amostra para todos os vials usando esse método.
	Valor de Agitação	Ajusta o nível de agitação para a amostra durante a estabilização no forno. Valores mais elevados proporcionam agitação mais vigorosa. A interface do navegador também listará a frequência e a aceleração associadas ao nível de agitação selecionado.
Modo de preenchimento do vial	Modo de preenchimento do vial	Selecione como pressurizar o vial. Consulte também “Pressurização do vial” na página 91.
Pressão	Tempo de equilíbrio da pressão	Tempo para permitir que a pressão no vial se estabilize após a pressurização inicial do vial.
	Pressão de preenchimento	Meta de pressão final do vial de amostra.
Fluxo para Pressão	Tempo de equilíbrio da pressão	Tempo para permitir que a pressão no vial se estabilize após a pressurização inicial do vial.
	Pressão de preenchimento	Meta de pressão final do vial de amostra.
	Fluxo de preenchimento	Taxa de fluxo usada para pressurizar o vial. Padrão: 50 mL/min.
Volume constante	Tempo de equilíbrio da pressão	Tempo para permitir que a pressão no vial se estabilize após a pressurização inicial do vial.
	Volume de enchimento, mL	Volume específico de gás para pressurizar o vial.
Modo de preenchimento do loop		
	Taxa de Rampa do Loop	Com que velocidade preencher o loop de amostra.
	Pressão Final do Loop	Meta de pressão final para o loop de amostra preenchido.
	Equilíbrio do loop	Definição de tempo para que o loop de amostra se estabilize após a pressurização.

5 Parâmetros do Método HS

Resumo de parâmetros de método

Tabela 6 Parâmetros de método comum (cont.)

Caminho	Parâmetro	Descrição
Modo de extração	Modo de extração	Defina o tipo de extração para o método, único, múltiplo ou concentrado. Consulte também “Modo de extração” na página 95.
	Quantidade de extrações	Modo Extrações Concentradas apenas: Digite o número de extrações para se concentrar antes de iniciar uma corrida de GC.
Ventilação e purga	Ventilar pressão do vial após a última extração	Após a última extração e durante as transferências da amostra para o GC, ventila a pressão residual do vial para a atmosfera.
	Ventilar pressão do vial entre extrações	Ventilar vial entre extrações concentradas. (Extrações múltiplas ou concentradas apenas.)
	Modo Fluxo de purga	
	Fluxo de purga	Purga a probe e o loop de amostra com gás de pressurização de vial após remover o vial da probe.
	Tempo de purga	Período de tempo para purgar a sonda de amostra e o loop.
Diversos	Verificação dinâmica de vazamento	Modo de Teste de Vazamento Ligue para verificar se há vazamentos no vial de amostra após a pressurização do vial. O tempo gasto no teste de vazamento dinâmico é igual ao Tempo de Equilíbrio de Pressão + 0,02 minutos.
	Taxa de Vazamento Aceitável	A taxa de vazamento considerada aceitável para a aplicação. O padrão é 0,5 mL/min. Use o Teste de Vazamento do Vial do Usuário para gerar um limite de taxa de vazamento para seu método e amostra específicos. Consulte “Verifique a crimpagem adequada usando o Teste de Vazamento do Vial do Usuário” na página 34.
Ações de sequência		Define como o HS deve lidar com problemas inesperados de sequência, como a falta de um vial ou incompatibilidade no tamanho do vial.
	Vial Ausente	Não foi possível encontrar o vial de amostra no local esperado.
	Tamanho Incorreto de Vial	O HS determinou que o vial a ser manuseado pela bandeja não é do tamanho especificado no método. Isso pode indicar que a amostra errada está sendo processada ou que o método errado foi especificado na sequência.
	Vazamento Detectado	O vial de amostra falhou na verificação de vazamento dinâmico.
	Sistema Não Pronto	O HS processou a amostra, fez a extração e está pronto para transferir a amostra para o injetor do GC, mas o GC não está pronto para iniciar uma corrida.
Desenvolvimento de método		Parâmetros de acesso a usar ao desenvolver métodos. Consulte “Uso do incremento de parâmetros” na página 89.

5 Parâmetros do Método HS

Resumo de parâmetros de método

Tabela 6 Parâmetros de método comum (cont.)

Caminho	Parâmetro	Descrição
Prontidão		A temperatura da placa de arrefecimento do HS pode ser considerada separadamente da prontidão geral do HS quando o GC verifica a prontidão antes de iniciar uma corrida. Para uso normal com um amostrador de headspace (HS), exija que o HS esteja pronto. Ignorar apenas a prontidão do HS ao realizar ALS ou injeções manuais. (Como o GC verifica a prontidão de HS apenas no momento da injeção, esta verificação de prontidão de HS não está relacionada a quando o HS coloca amostras em seu forno. O amostrador headspace colocará as amostras em seu forno somente se sua temperatura do forno estiver correta, independentemente das configurações de prontidão do GC. No entanto, se você ignorar a prontidão do HS, as temperaturas do loop de amostra e da linha de transferência do HS podem não estar prontas quando o GC iniciar a execução.)
Método > Configuração > Headspace (interface do navegador). Consulte "Parâmetros > Configuração > Headspace" na página 62.		

Determinar o Tempo do Ciclo do GC

O **Tempo de ciclo do GC** é o tempo necessário para que o GC realize a corrida e, em seguida, retorne a um estado pronto para a próxima injeção. Isso inclui o tempo de execução do método, o tempo após a execução, o tempo de recarga e o tempo associado aos componentes externos. Este valor pode ser estimado, mas não calculado com precisão, portanto, deve ser medido para um determinado método e ambiente de laboratório.

O HS depende de um valor de **tempo de ciclo do GC** válido para calcular a taxa de transferência e o tempo. Um **tempo de ciclo do GC** preciso é crucial para uma operação confiável e um rendimento ideal.

Se o **Tempo do ciclo do GC** for muito longo, isso poderá causar:

- Rendimento diminuído. Os vials aguardam mais que o necessário antes do processamento.

Se o **Tempo do ciclo do GC** for muito curto, isso poderá causar:

- Falhas na sequência. Os vials podem ser processados muito cedo e aguardar muito até que o GC esteja pronto.

É melhor informar um tempo maior do que o necessário do que um tempo curto demais, possivelmente reduzindo a qualidade da amostra.

Determinar o tempo do ciclo do GC

Para determinar o **Tempo do ciclo do GC**:

- 1 Execute uma sequência de cinco corridas que usam o método HS e vials vazios (tampados e selados, mas que não contêm nada). Inicialmente, estime o tempo do ciclo do GC como o tempo do programa do forno do GC, mais qualquer outro tempo de pós-corrida conhecido, mais 10 minutos. Esse valor deve ser longo.
- 2 Defina a ação de sequência para o Sistema Não Pronto para **Ignorar** ou **Abortar**.
- 3 Execute a sequência.
- 4 Depois que a sequência for concluída, examine os registros do sistema de dados. Procure no Log de Atividades (para OpenLab CDS) ou no Log de Sequências (para OpenLab CDS ChemStation Edition) ou no Logbook (para MassHunter) para encontrar o tempo de ciclo calculado. Haverá 4 tempos de ciclo relatados que foram calculados pelo instrumento. Se estiver usando a interface do navegador, examine o registro de sequência.
- 5 Um bom **Tempo do ciclo do GC** é a média dos tempos do ciclo, mais 0,2 a 0,5 minutos.

É possível também *estimar* o **Tempo do ciclo do GC** sem realizar uma corrida. Somando a duração do programa do forno do GC e a duração de todos os programas pós-corrida, pode-se chegar perto do tempo de ciclo real. Porém, a programação da temperatura e a operação criogênica podem dificultar a estimativa. Adicione tempo extra para explicar o resfriamento da zona (por exemplo, resfriamento do forno ou do injetor).

Ao usar um MS, também inclua qualquer tempo extra necessário para quaisquer outros fatores que possam afetar a prontidão.

5 Parâmetros do Método HS

Validar o tempo do ciclo do GC

Considere também o tempo para processamento dos dados. Embora, em muitos casos, o processamento dos dados não seja um problema, um sistema de dados sobrecarregado pode precisar de tempo extra entre as amostras.

Validar o tempo do ciclo do GC

Volte a executar a sequência de três ou quatro vials em branco. Agora não deve haver mais tempo de espera entre vials consecutivos. O HS deve ser capaz de iniciar uma injeção quando estiver pronto, sem esperar até que o GC esteja pronto.

Operação e especificações da placa de resfriamento

Esta seção descreve os recursos e especificações para o acessório de placa de refrigeração opcional. Este acessório permite que um banho de água externo resfrie os vials de amostra do headspace.

Temperatura

Todas as posições dos vials nas prateleiras dos vials podem ser resfriadas a 4 °C ou aquecidas a 80 °C.

O centro de cada temperatura de localização do vial pode variar dentro de +1 a -3 °C da leitura do sensor da placa de resfriamento.

Fonte de resfriamento

Dependendo das condições do seu laboratório, pode ser necessário definir sua fonte de resfriamento para um valor de temperatura mais baixo do que o setpoint de temperatura desejado, pois podem ocorrer perdas de temperatura do líquido de resfriamento entre a fonte de resfriamento e a placa de resfriamento.

Líquido de resfriamento

Use apenas água destilada, etilenoglicol ou propilenoglicol como líquido refrigerante.

Especificações do banho-maria e da bomba

O sistema de banho e bomba de água usado para controlar as temperaturas do vial de amostra devem atender às seguintes especificações:

- Os componentes devem cumprir com as normas nacionais de existências de segurança, estar prontos para operação autônoma e para operação contínua e serem controláveis em relação à proteção contra altas temperaturas.
- A faixa de temperatura recomendada do líquido de arrefecimento é de 4 a 80 °C.
- Caso escolha uma bomba integrada, ela deve ser capaz de permitir a circulação externa de líquido e uma conexão de tubulações de 1/4 pol. de diâmetro externo (6,35 mm) ou maior.
- Se você usar uma bomba de pressão, a pressão mantida deve variar entre 1,5 a 2,5 psi.
- Se você usar uma bomba de sucção, o aspirador da bomba não pode exceder -4 psi.
- A capacidade de energia de refrigeração do recirculador comum vai de 1.000 a 2.000 watts.

Condensado e condições ambientais

Para evitar excesso de condensado, mantenha o nível de umidade ambiente abaixo de 65% e a temperatura ambiente abaixo de 23 °C. Se qualquer um dos valores aumentar acima de seu limite, o excesso de condensado se formará e causará transbordamento de drenagem.

Certifique-se de que a temperatura de operação da placa de resfriamento permaneça acima de 4 °C. As temperaturas a 4 °C e inferiores podem causar o congelamento do condensado e problemas de drenagem podem ocorrer.

Se estiver operando em um ambiente sem ar condicionado, desligue a fonte da placa de resfriamento ou eleve sua temperatura para um valor acima da temperatura esperada do ponto de orvalho quando não estiver em uso.

O excesso de condensado ocasional não causará danos permanentes ao seu instrumento. Se o sistema de gerenciamento de condensado transbordar, desconecte a fonte de energia do headspace o mais rápido possível e seque as áreas afetadas antes do uso.

5 Parâmetros do Método HS

Condensado e condições ambientais

O que é uma sequência HS?	52
Sequências, Modos de Extração e Punções de Vials	53
Sequências e Rendimento	54
Amostras de Prioridade	55
Ações de sequência do método	56
Ações de Sequência da Interface do Navegador e do Sistema de Dados	58
Parar, Abortar ou Pausar uma Sequência na Corrida	59
Status do Vial	60

Sequências de amostras são criadas e executadas usando a interface do navegador do GC ou um sistema de dados Agilent. Este capítulo descreve as considerações especiais para sequências de headspace ao usar esses sistemas para executar amostras e também descreve os recursos relacionados à sequência fornecidos pelo HS 8697 que ajudam a otimizar o rendimento.

Para obter mais informações sobre como usar a interface do navegador ou o sistema de dados para criar sequências e executar amostras, consulte seus sistemas de ajuda on-line.

O que é uma sequência HS?

Uma sequência para o amostrador headspace 8697 é uma série ordenada de vials de amostra para preparar e injetar, incluindo o método necessário para o preparo de cada vial.

- Uma sequência pode ignorar os locais dos vials.
- Uma sequência pode executar um vial mais de uma vez.
- Uma sequência não exige uma ordem especial de vials. É válido executar os vials 1, 23, 5, 2, 3 e 40.

Sequências, Modos de Extração e Punções de Vials

Na sequência é possível especificar o mesmo vial em quantas linhas de entrada desejar. A forma como o amostrador HS processa o vial depende do modo de extração do método e da sequência:

- **O Modo de extração é Único.**

Use o modo Extração Única para forçar o HS a realizar uma punção do vial, uma extração e uma execução por vial. Se o mesmo vial de amostra aparecer em mais de uma linha consecutiva na sequência, ou se o número de injeções por vial for > 1 , este modo fará o HS reprocessar completamente o vial para cada injeção ou entrada de sequência.

- **O Modo de extração é Múltiplo.**

Use o modo Extrações Múltiplas para executar um ciclo de equilíbrio, uma punção do vial e uma ou mais extrações por vial de amostra, onde cada extração inicia uma nova execução. O vial é perfurado apenas uma vez, independentemente do número de extrações e corridas. Para cada linha consecutiva na sequência que usa o mesmo vial e para o número de injeções por vial especificado na sequência, o HS realiza uma extração e dá início a uma corrida. Após a última linha de sequência consecutiva do frasco, este é devolvido à bandeja. Se o mesmo vial aparecer posteriormente na sequência, ele será estabilizado e perfurado novamente.

- **O Modo de extração é Concentrado.**

Use o modo Extrações Concentradas para realizar um ciclo de equilíbrio, uma punção do vial e múltiplas extrações (e possivelmente injeções) por vial. Geralmente, esse modo requer algum tipo de filtro de concentração de amostra. (O trap pode ser um dispositivo externo opcional ou um injetor, como o injetor multimodo Agilent.) O HS perfura o vial e realiza o número de extrações especificado. Cada extração é transferida para o injetor do GC (ou trap), em que a amostra se acumula. Após a última extração, a amostra acumulada é injetada e o HS dá início à corrida do GC.

Se a sequência especificar mais de uma injeção por vial, este permanecerá na sonda de amostra. Quando a corrida do GC terminar, o HS realizará as extrações requeridas e então dará início à próxima corrida. Assim que a última corrida começar, o vial será devolvido à bandeja.

Se o mesmo vial aparecer posteriormente na sequência (mas não como o próximo vial), ele será estabilizado e perfurado novamente.

Consulte também **“Sequências e Rendimento”**.

Sequências e Rendimento

O HS otimiza o rendimento verificando os métodos para os vials especificados na sequência atual. Quando vials consecutivos compartilham o mesmo método, o HS examinará os parâmetros de temporização para as amostras e, em seguida, calculará os melhores tempos para colocar cada vial no forno. Essa abordagem maximiza o número de vials sendo estabilizados simultaneamente.

Vials usando métodos diferentes não serão manuseados até que as amostras anteriores saiam do forno.

Para obter mais informações, consulte **"Otimizar Rendimento"** na página 96.

Amostras de Prioridade

Uma amostra prioritária é um vial que você deseja executar assim que possível, antes de alguns dos outros vials na sequência na corrida no momento.

A interface do navegador e o sistema de dados Agilent fornecem uma maneira de pausar e, em seguida, editar uma sequência na corrida para inserir uma nova amostra nela. Coloque a nova amostra em qualquer local da bandeja não utilizado. Em seguida, pause e edite a sequência para incluir o novo vial. Consulte a interface do navegador e o sistema de dados ajuda a obter instruções sobre como editar uma sequência na corrida.

Observe que as amostras que iniciaram o processamento não podem ser editadas.

O HS continuará a processar todos os vials que já começaram antes de começar a processar um novo vial. Se a nova amostra usar o mesmo método, ela pode ser colocada no forno simultaneamente com as outras amostras que estão sendo processadas. Se ele usar condições de método diferentes, ele pode não começar até que todas as amostras anteriores tenham sido movidas do forno.

Ações de sequência do método

Quando o HS encontra certos problemas durante uma sequência, ele tem a capacidade de pular um vial, continuar mesmo assim, pausar a sequência, abortar tudo ou esperar até que o sistema fique pronto. As configurações para controlar os comportamentos do HS durante a corrida da sequência são chamadas ações de sequências. Estas ações de sequência são parte do método e, portanto, podem mudar de amostra para amostra durante a execução da sequência. Use ações de sequência para especificar o que o HS deve fazer quando encontrar problemas como incompatibilidade de tamanho de vial, vial ausente e problemas semelhantes. As Ações de Sequência fornecem a flexibilidade para lidar com problemas relativamente menores com o nível de atenção apropriado para seu fluxo de trabalho. É possível interromper completamente o processamento da sequência em razão de alguns problemas e também permitir que a sequência continue em razão de outros problemas. O GC sempre registra o problema e a ação tomada.

Tipos de problemas de sequência tratados

As Ações de Sequência fornecem controle de sequência lógica para os problemas listados abaixo. As possíveis ações são descritas em **"Ações disponíveis"**.

Vial Ausente: Controle o comportamento do HS sempre que não encontrar um vial de amostra no local esperado na bandeja.

Tamanho Errado do Vial: Controla o comportamento do HS quando o HS detecta um vial de amostra, mas o tamanho do vial na garra não corresponde ao tamanho do vial definido no método. A correspondência incorreta de tamanho pode alterar os resultados da análise ou indicar um frasco colocado em local errado, por exemplo. Para determinar o tamanho do vial, o HS mede a altura do vial quando o vial está na garra. Isso significa que o HS não pode distinguir entre vials de 20 mL e 22 mL.

Vazamento Detectado: Controla o comportamento HS se o vial de amostra falhar no teste de vazamento dinâmico. Somente significativo quando a verificação dinâmica de vazamento está ativada.

Sistema Não Pronto: Controle o comportamento HS quando o HS está pronto para começar a preencher o loop de amostra, mas o GC não está pronto para iniciar uma corrida. Quando o HS está pronto, ele verifica se o GC está pronto. Se o GC estiver pronto, o HS começa a preencher o loop de amostra para o ciclo de injeção. Se o GC não estiver pronto, o HS segue a ação especificada. Um GC não pronto, poderia indicar um parâmetro de tempo de ciclo de GC baixo no método, variâncias normais no tempo do GC ou um problema do GC. Observe que alguns sistemas de dados podem não coletar dados se o GC não estiver pronto antes do início da corrida.

Ações disponíveis

As ações disponíveis para cada problema dependem da natureza do problema de sequência. Por exemplo, você não pode continuar processando um vial ausente, mas pode pular o vial ou abortar a sequência.

- **Continuar:** Retoma o processamento do vial de amostra atual e a sequência.
- **Ignorar:** Ignora o vial de amostra atual e continua com o processamento do próximo vial de amostra na sequência. O vial de amostra atual é imediatamente devolvido à bandeja, se apropriado. O sistema ignora todas as injeções de tal vial.
- **Pausa:** Pausa a sequência. Os vials que estiverem no forno continuarão a ser processados, incluindo o vial atual, se aplicável. Nenhum outro vial será movido para o forno do vial.

Para se recuperar de uma pausa: Siga as instruções na tela sensível ao toque do GC (ou na Interface do Navegador).

- **Abortar:** Aborta a sequência. O HS interrompe todo o processamento de vials, tanto o vial de amostra atual quanto todos os outros vials de amostra. O HS retorna todos os vials de amostra para a bandeja, começando com o vial de amostra que teve o problema. Para recuperar, verifique os registros para determinar qual vial de amostra tinha o problema. Resolva o problema, crie uma nova sequência e reinicialize.
- **Aguarde o Pronto:** O HS espera até que o GC esteja pronto. Esta configuração pode aumentar os tempos de equilíbrio dos vials para vials no forno. O HS relata os tempos de equilíbrio reais em seus registros. Observe que, uma vez que o HS começa a preencher o loop de amostra, o HS iniciará uma injeção independentemente de o GC estar ou não pronto. Além disso, se algo impedir que o GC fique pronto, o HS esperará.

NOTA

Abortar interrompe apenas o HS. O GC e o sistema de dados podem completar o processamento de qualquer amostra anteriormente injetada.

Observe que as ações de sequência não ignoram outros problemas potenciais, como falhas de hardware, que podem interromper uma sequência.

Ao usar um MS

Você deve incluir qualquer tempo extra necessário para o atraso do solvente MS e outros fatores no parâmetro **Tempo de Ciclo do GC**.

Ações de Sequência da Interface do Navegador e do Sistema de Dados

A interface do navegador e os sistemas de dados Agilent podem fornecer recursos adicionais que podem ser usados para lidar com eventos inesperados. Esses recursos aparecem como parte das configurações de sequência e variam dependendo do sistema de dados. Por exemplo, a interface do navegador e muitos sistemas de dados fornecem uma configuração para lidar com vials ausentes na sequência. No caso de um conflito entre a configuração de sequência e uma configuração no método HS, o HS usará o valor definido no Método HS para os problemas específicos listados em **“Tipos de problemas de sequência tratados”** na página 56.

Os sistemas de dados também podem fornecer maneiras de lidar com erros do leitor de código de barras. Consulte a ajuda do sistema de dados para obter mais informações.

Parar, Abortar ou Pausar uma Sequência na Corrida

Você pode interagir com uma sequência na corrida a partir do botão de parada da touchscreen do GC ou do computador que está executando a sequência através da interface do navegador ou de um sistema de dados.

Na touchscreen do GC, pressione parar (). A exibição do GC pede para parar a corrida, parar a sequência ou cancelar (não fazer nada).

- **Parar a corrida:** Finalize imediatamente a corrida atual e siga para a próxima corrida na sequência. O restante da sequência termina normalmente.
- **Parar a sequência:** Finalize imediatamente a corrida atual e aborte a sequência. Todos os vials no forno são devolvidos à bandeja através da estação de resfriamento e o sistema retorna a um estado ocioso.

A interface do navegador e um sistema de dados fornecem três opções para interagir com uma sequência na corrida:

- **Pausar sequência:** O HS termina quaisquer amostras que já tenham começado o processamento, mas depois aguarda mais instruções. Nenhum vial novo entrará no forno. Quando retomada, a sequência termina normalmente.

Usar pausa permite que a sequência seja editada. Durante a edição, a lista de amostras que ainda não iniciaram o processamento pode ser alterada conforme necessário para inserir uma nova amostra ou fazer outras alterações. Ao retomar, o HS começa a processar o que quer que seja agora a próxima amostra na sequência.

- **Parar a corrida:** Finalize imediatamente a corrida atual e siga para a próxima corrida na sequência. O restante da sequência termina normalmente.
- **Parar a sequência:** Finalize imediatamente a corrida atual e aborte a sequência. Todos os vials no forno são devolvidos à bandeja através da estação de resfriamento e o sistema retorna a um estado ocioso.

Consulte a ajuda para a interface do navegador do GC e o sistema de dados para obter mais detalhes sobre seus recursos de sequência.

Status do Vial

Use a touchscreen do GC ou a bandeja de status da interface do navegador para mostrar as informações de status atuais para uma sequência na corrida. O GC exibirá:

- A temperatura do forno
- Temperatura do loop
- Temperatura da linha de transferência
- Fluxo do vial
- Pressurização do vial
- Pressão do arraste externo
- Status do vial. Isso inclui monitoramento em tempo real do estado do vial: equilíbrio, pressurização, extração, injeção, retorno à bandeja.

Os sistemas de dados da Agilent também fornecem o status do vial.

Parâmetros do Headspace 62

Parâmetros > Configuração > Headspace 62

Parâmetros > Calibração > Headspace 63

Parâmetros > Modo de Serviço > Headspace 66

Parâmetros > Agendador: Conservação de recursos 66

Esta seção descreve as configurações e recursos disponíveis no GC em Parâmetros.

Parâmetros do Headspace

As configurações do HS disponíveis na guia **Parâmetros** (⚙️) geralmente se aplicam, independentemente do método atual. Se você fizer alterações de hardware, verifique sempre essas configurações e atualize conforme necessário, por exemplo, depois de alterar o tipo de gás de pressurização do vial, a linha de transferência ou o loop de amostra.

Parâmetros > Configuração > Headspace

⚙️ > Configuração > Headspace

A tabela abaixo relaciona os parâmetros do HS.

Configuração	Descrição
Injetor	Selecione o injetor conectado à linha de transferência. (Parâmetro disponível para GCs com mais de um injetor.)
Tipo de Gás	Tipo de gás de pressurização do vial.
Volume do vial	Volume interno do loop de amostra instalado.
Tipo de Linha de Transferência	Selecione o tipo de linha de transferência instalada, sílica fundida ou DB-ProSteel.
Diâmetro da Linha de Transferência	Diâmetro interno da linha de transferência (um).
Fluxo do Vial em Espera	Normalmente, deixe ativado. O Fluxo do Vial de espera purga o loop de amostra e a sonda de amostra entre extrações e durante o tempo ocioso. Se estiver usando os recursos de conservação de recursos do GC, esse fluxo pode ser reduzido para conservar o gás de pressurização do vial. Padrão: 20 mL/min.
Limpar Forno na Inicialização	Quando ativado, quando ligado pela primeira vez, o HS verificará se há vials no forno do vial e devolverá todos os vials encontrados à bandeja.
Ativar soma de verificação do código de barras	Disponível se um leitor de código de barras estiver presente. Certos códigos de barras podem incluir um valor de soma de verificação para uso na validação se o código de barras é lido corretamente. Habilite essa configuração quando o código de barras incluir uma soma de verificação.
Simbologia	Disponível se um leitor de código de barras estiver presente. Selecione Tudo para permitir que o leitor de código de barras verifique todas as simbologias disponíveis ou selecione a simbologia específica utilizada nos rótulos dos vials. Veja a lista completa de simbologias suportadas a seguir.

O leitor de códigos de barras pode ler códigos de barras dos seguintes tipos (simbologias):

- 3 de 9
- Código 128
- Matriz 2 de 5
- Padrão 2 de 5

- Intercalado 2 de 5
- UPC A
- EAN/JAN 13
- EAN/JAN 8
- UPC E

Parâmetros > Calibração > Headspace

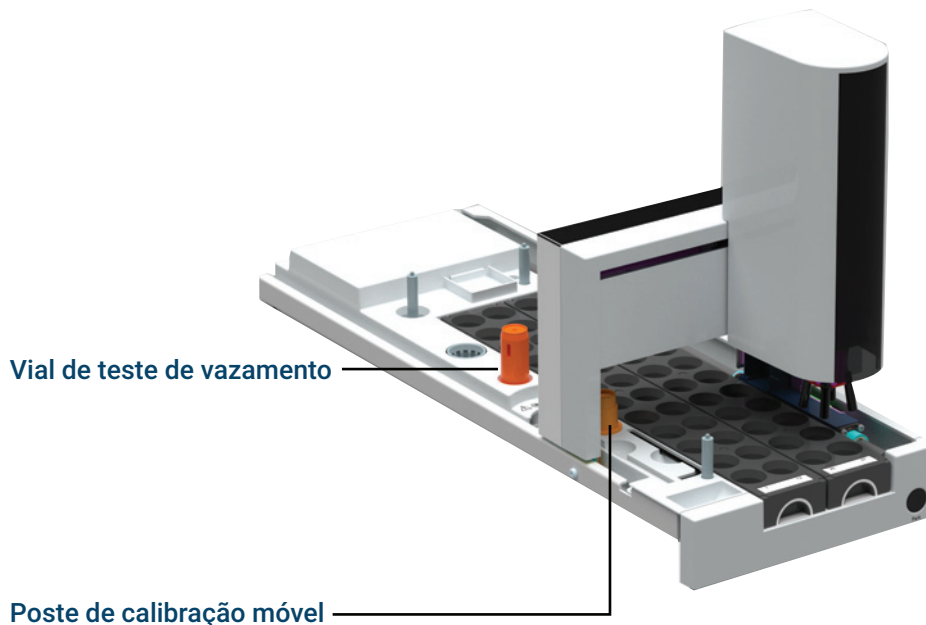
⚙ > Calibração > Headspace

O HS fornece uma rotina de calibração para a bandeja para garantir o manuseio ideal dos vials e uma calibração para os sensores de fluxo de gás e pressão.

Calibre a bandeja e as garras

A bandeja pode exigir calibração periódica para manter o desempenho ideal. Esta calibração garante que os movimentos da garra e do pórtico continuem a mover as amostras sem problemas, sem deixar cair os vials. Calibre a bandeja após a instalação do HS, após a substituição das almofadas da pinça ou quando recomendado por contadores automáticos de solução de problemas ou EMF.

- 1 Antes de começar, esvazie o forno do vial e a bandeja de quaisquer vials.
- 2 Verifique se o poste de calibração móvel e os vials para teste de vazamento estão localizados em seus locais dedicados.



- 3 Vá para ⚙ (**Parâmetros**) > **Calibração > Headspace** e selecione **Iniciar Sistema e Calibração da Bandeja** na página de configurações de calibração da bandeja.
- 4 Selecione **Fábrica** como o tipo de calibração. Siga as solicitações. Uma calibração de fábrica calibra a bandeja para o mainframe e calibra todos os locais dos vials na bandeja.

Calibre as garras

As garras serão automaticamente calibradas com frequência pelo HS. A calibração da garra requer o vial de teste de vazamento e o poste de calibração móvel.

Calibrar o EPC de pressurização do vial

Os módulos de controle de gás EPC contêm sensores de fluxo e/ou de pressão que são calibrados na fábrica. A sensibilidade (slope da curva) é bastante estável, mas zerar o offset requer atualização periódica.

Altere as configurações de calibração ou calibre manualmente os sensores EPC do gás de pressurização do vial na touchscreen do GC ou na interface do navegador:

- 1 Selecione  **(Parâmetros) > Calibração > Headspace** e role para baixo até as configurações de calibração do EPC.
- 2 Selecione **Ligar** ao lado do sensor desejado para zerar.
- 3 Para o sensor de fluxo: Verifique se o gás está conectado e fluindo (ligado).
- 4 Para o sensor de pressão: Desconecte a linha de suprimento de gás na parte de trás do HS. Desligá-lo não é adequado; a válvula pode vaziar um pouco.
- 5 Reconecte qualquer tubo de gás desconectado na etapa anterior e reabilite os fluxos de operação.

Para redefinir um sensor EPC para sua calibração de fábrica, vá para  **(Parâmetros) > Calibração > Headspace** e, na seção **EPC**, selecione **Redefinir** para esse sensor.

Calibrar o sensor de pressão auxiliar

Os módulos de controle de gás EPC contêm sensores de fluxo e/ou de pressão que são calibrados na fábrica. A sensibilidade (slope da curva) é bastante estável, mas zerar o offset requer atualização periódica.

Altere as configurações de calibração ou calibre manualmente o sensor de pressão auxiliar na touchscreen do GC ou na interface do navegador:

- 1 Selecione  **(Parâmetros) > Calibração > Headspace** e role para baixo até as configurações de calibração do EPC.
- 2 Selecione **Ligar** ao lado do sensor desejado para zerar.
- 3 Para o sensor de pressão auxiliar: Desconecte a linha de suprimento de gás na parte de trás do HS. Desligá-lo não é adequado; a válvula pode vaziar um pouco.
- 4 Reconecte qualquer tubo de gás desconectado na etapa anterior e reabilite os fluxos de operação.

Para redefinir este sensor EPC para sua calibração de fábrica, vá para  **(Parâmetros) > Calibração > Headspace** e, na seção **EPC**, selecione **Redefinir** para esse sensor.

Procedimento de Calibração da Taxa de Vazamento

Embora extremamente rara, a expansão de alguns solventes sendo aquecidos a temperaturas acima de seu ponto de ebulição pode criar uma mudança de pressão dinâmica que é difícil quantificar com precisão na escala de tempo do teste de vazamento dinâmico do HS típico.

Em vez de comprometer o rendimento da amostra alongando o parâmetro do método de tempo de equilíbrio de pressão, a maneira preferida de explicar a expansão do solvente é calibrar a taxa de vazamento relatada associada a um dado conjunto de condições.

Use o **Teste de Vazamento do Vial do Usuário** (consulte **"Verifique a crimpagem adequada usando o Teste de Vazamento do Vial do Usuário"** na página 34) para determinar automaticamente um limite de taxa de vazamento apropriado para um determinado método e amostra.

Um limite de taxa de vazamento também pode ser calculado manualmente. Se um mínimo de três vials tiver sido analisado e relatar uma taxa de vazamento de teste de vazamento dinâmico consistente, execute o Procedimento de Calibração da Taxa de Vazamento abaixo.

- 1 Verifique se o sistema está livre de vazamentos.

Vá para **Diagnósticos > Testes de Diagnósticos > Headspace** e selecione o **Teste de Restrição e Decaimento de Pressão**. Execute o teste usando o vial de teste de vazamento (número de peça G4511-20180) e um septo verde avançado da Agilent (número de peça 5183-4759). Verifique se as temperaturas do instrumento são as mesmas dos pontos de ajuste do método analítico.

O procedimento começa com o teste de vazamento do sistema para garantir que nenhum vazamento seja detectado quando o sistema estiver sem solvente.

- 2 Calibre a taxa de vazamento.

- a Se o teste de Restrição e Decaimento de Pressão for aprovado, use o método analítico desejado para analisar seis vials contendo o solvente usado durante as corridas analíticas.
- b Registre a taxa de vazamento para cada um dos seis vials, em seguida, calcule sua média e desvio padrão. Defina a taxa de vazamento de aprovação/falha inserida no método do HS para a análise em questão na taxa de vazamento média mais três vezes o desvio padrão.

Tabela 7 exibe um exemplo em que você deve alterar o limite de taxa de vazamento do método analítico para 1,840 mL/min.

Tabela 7 Exemplo de cálculo do limite de taxa de vazamento do método

Vial	Taxa de vazamento (mL/min)
1	1,403
2	1,352
3	1,621
4	1,458
5	1,541
6	1,623
Média	1,500
Desv. Padrão	0,114
3 * desv padrão	0,341
Média + (3 * desv padrão)	1,840

Parâmetros > Modo de Serviço > Headspace

⚙️ > Modo de Serviço > Headspace

O modo de serviço de headspace lista valores atuais e reais para várias configurações, configurações térmicas, pneumáticas, eletrônicas e outras configurações e sensores.

Também é possível executar uma redefinição de fábrica. Normalmente, não execute uma reinicialização de fábrica, a menos que seja absolutamente necessário. Uma reinicialização de fábrica apaga todas as configurações personalizadas armazenadas no HS, das calibrações de fluxo ao número de série do instrumento.

Uma reinicialização de fábrica:

- Limpa os logs de manutenção e eventos.
- Desmarca o histórico de atualizações de firmware.
- Limpa a configuração e calibrações atuais do HS.
- Limpa dados e configurações de rastreamento EMF.
- Registra a redefinição de fábrica.
- Reinicie o HS.

Parâmetros > Agendador: Conservação de recursos

⚙️ > Programador

O HS usa os recursos de conservação de recursos do GC e os recursos do GC para métodos de Suspensão e Despertar são estendidos para incluir os parâmetros do método do HS. Como o HS adiciona muitos novos parâmetros ao método, alguns destes podem ser usados para conservar gases e energia. A maioria dos parâmetros de HS, no entanto, não é relevante para os métodos de suspensão, porque eles são usados apenas durante a preparação de amostras. Considere os seguintes parâmetros HS ao configurar um método de suspensão:

- **Fluxo do Vial em Espera:** Reduza se desejar. A Agilent não recomenda desligar esse fluxo, pois esse fluxo protege o loop da amostra e a sonda da amostra contra contaminação atmosférica.
- As temperaturas do forno, loop de amostra e forno do vial podem ser reduzidas durante períodos de inatividade.

Como Funciona o Amostrador Headspace 8697

Como o HS Processa um Vial de Amostra 68

Como o HS Equilibra um Vial 69

Como o HS Pressuriza um Vial 70

Como o HS Preenche o Loop de Amostra (Extrai uma Amostra) 72

Tipos de Extrações e Injeções de HS 73

Como o HS Reduz o Carryover 76

Este capítulo fornece uma teoria mais avançada por trás do amostrador headspace 8697. Estas informações destinam-se ao uso por desenvolvedores de métodos.

Como o HS Processa um Vial de Amostra

Figura 17 mostra o fluxo de trabalho para um vial processado pelo HS.

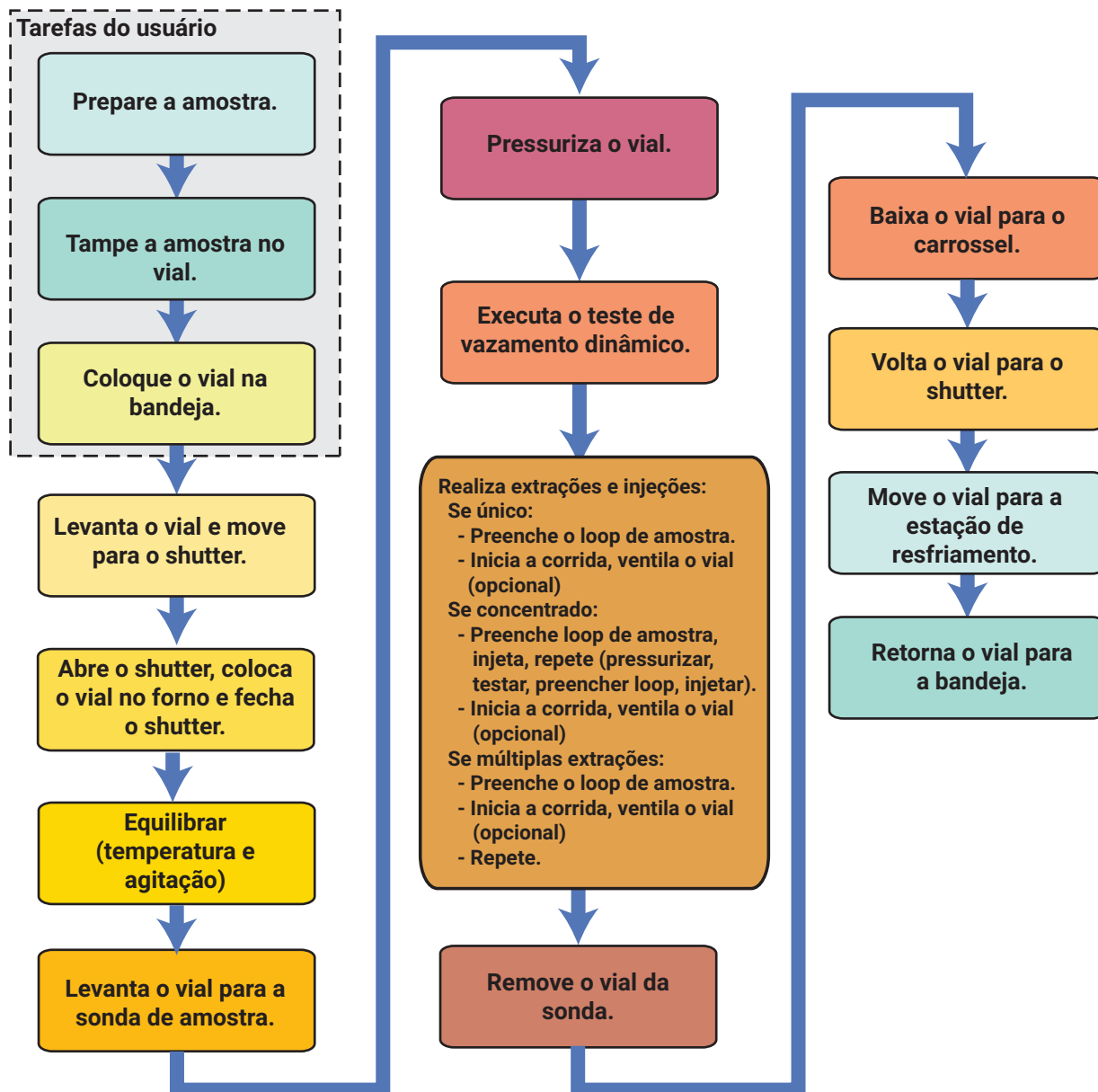


Figura 17. Fluxo de processo do vial do HS 8697

Como o HS Equilibra um Vial

O HS 8697 com bandeja tem um forno de vial que pode equilibrar até 12 vials a temperaturas de até 300 °C. Além disso, o forno pode agitar os vials em 9 níveis de aceleração diferentes. Desde que os vials de sequência compartilhem o mesmo método, o HS determina quando amostras consecutivas podem ser carregadas no forno para aumentar o rendimento e, em seguida, carrega-as automaticamente. O HS otimiza o rendimento, independentemente do modo de extração, modo de preenchimento de loop e assim por diante.

Como o HS Pressuriza um Vial

O HS fornece várias técnicas para pressurizar o vial de amostra. Além de simplesmente aquecer o vial, o que pode gerar pressão interna suficiente por conta própria, o HS pode fornecer gás adicional para ajudar na extração. Este gás vem do encaixe de **Pressão do Vial** no painel traseiro do HS e pode ser diferente do gás de arraste usado para mover a amostra para a coluna. Embora o método de pressurização de vial padrão seja muitas vezes suficiente, as técnicas alternativas podem ser úteis em algumas aplicações. Veja **Figura 18** a seguir.

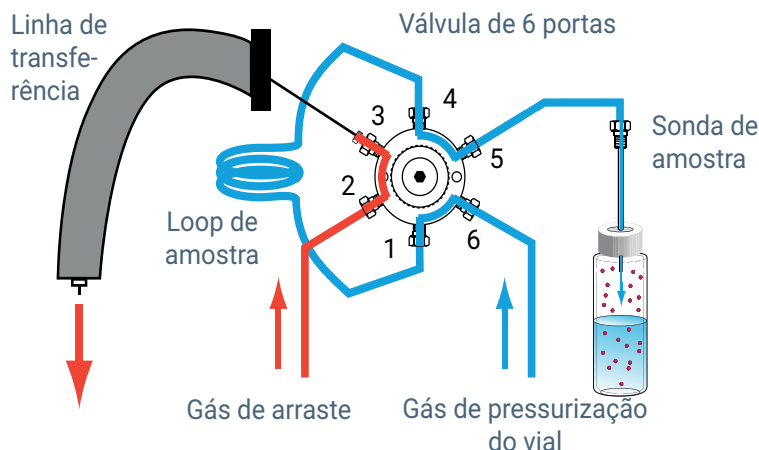


Figura 18. Pressurização do vial

Fluxo para pressão

Este é o modo de preenchimento de vial padrão. Nesse modo, o HS mantém uma taxa de fluxo especificada de gás de arraste no vial até que a pressão dentro do vial atinja o setpoint da pressão de enchimento. O HS mantém essa pressão durante o tempo de espera. No fim do tempo de espera, o preenchimento do loop de amostra é iniciado.

Pressão

Neste modo, o HS preenche o vial o mais rápido possível de acordo com o setpoint da pressão de preenchimento definido e, em seguida, mantém essa pressão pelo tempo de espera especificado. No fim do tempo de espera, o preenchimento do loop de amostra é iniciado.

Volume constante

Neste modo, o HS pressuriza o vial de amostra com um volume especificado de gás de arraste e, em seguida, mantém a pressão resultante durante o tempo de espera especificado. Esse modo é útil se você precisa calcular a quantidade molar exata de amostra e gás de arraste no vial ou loop de amostra.

Verificação dinâmica de vazamentos

Por padrão, o HS realiza uma verificação de vazamento após a pressurização do vial.

Enquanto estiver na sonda, o HS pode determinar se o vial está vazando, verificando se há decaimento de pressão no vial. O HS registra os resultados do teste de vazamento e fornece uma ação de sequência para permitir que você manipule (por exemplo, pule ou aborte) um vial de amostra vazando.

O tempo gasto no teste de vazamento dinâmico é igual ao Tempo de Equilíbrio de Pressão + 0,02 minutos.

Como o HS Preenche o Loop de Amostra (Extrai uma Amostra)

Depois que o vial for pressurizado e estabilizado, o HS realizará as extrações especificadas. A válvula de seis portas alterna, permitindo que a amostra pressurizada seja ventilada através do loop de amostra. Quando as condições especificadas forem atendidas, o loop é considerado preenchido. Veja **Figura 19** a seguir.

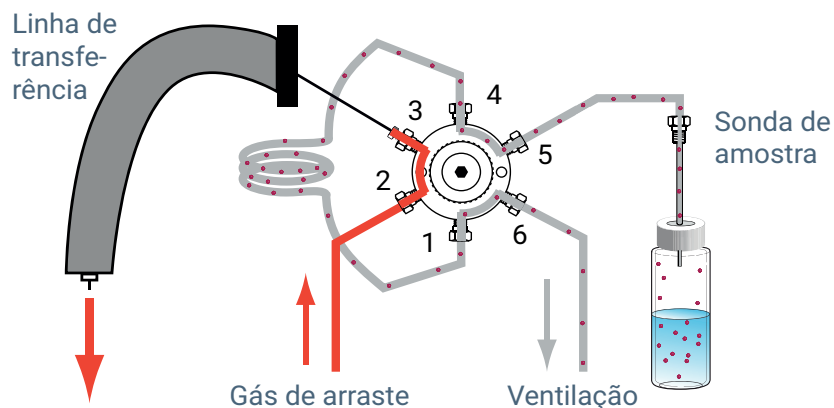


Figura 19. Enchendo o loop de amostras

O HS fornece dois modos para preencher o loop de amostra, **Padrão** e **Personalizado**.

Modo de preenchimento de loop padrão

Nesse caso, o HS faz a despressurização do vial de amostra no loop de amostra a uma taxa especificada até que a pressão do vial de amostra caia para uma quantidade conhecida. O HS calcula a pressão final do loop e o tempo de equilíbrio com base na configuração atual do HS e nos dados do método.

Modo de preenchimento de loop personalizado

Nesse caso, você pode especificar a taxa de preenchimento do loop, a pressão final do loop e o tempo de equilíbrio.

Tipos de Extrações e Injeções de HS

O HS 8697 pode extrair e injetar a amostra uma ou várias vezes por vial. O HS fornece uma seleção para o tipo de extração como uma função avançada. **Figura 20** mostra os caminhos de fluxo básicos durante um ciclo de injeção, onde o loop de amostra é enviado para o GC.

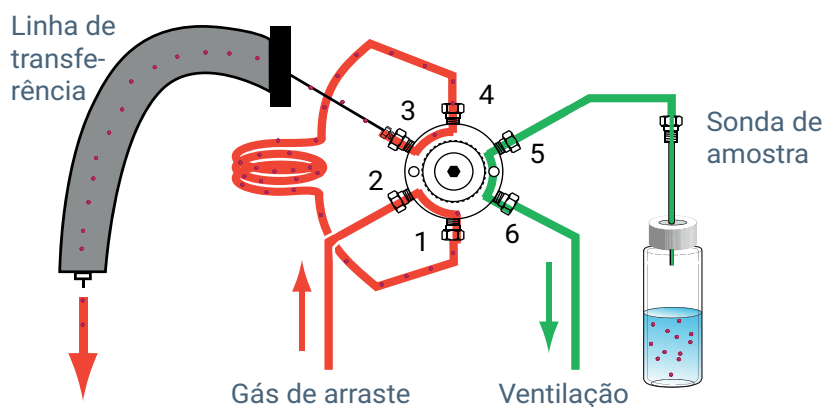


Figura 20. Ciclo de injeção do HS

Observe que o fluxo do gás de pressurização do vial é sempre controlado pelo HS. O fluxo do gás de arraste é sempre controlado pelo módulo EPC de injetor do GC.

Consulte **Figura 21** para obter um diagrama dos caminhos de fluxo dentro do amostrador HS.

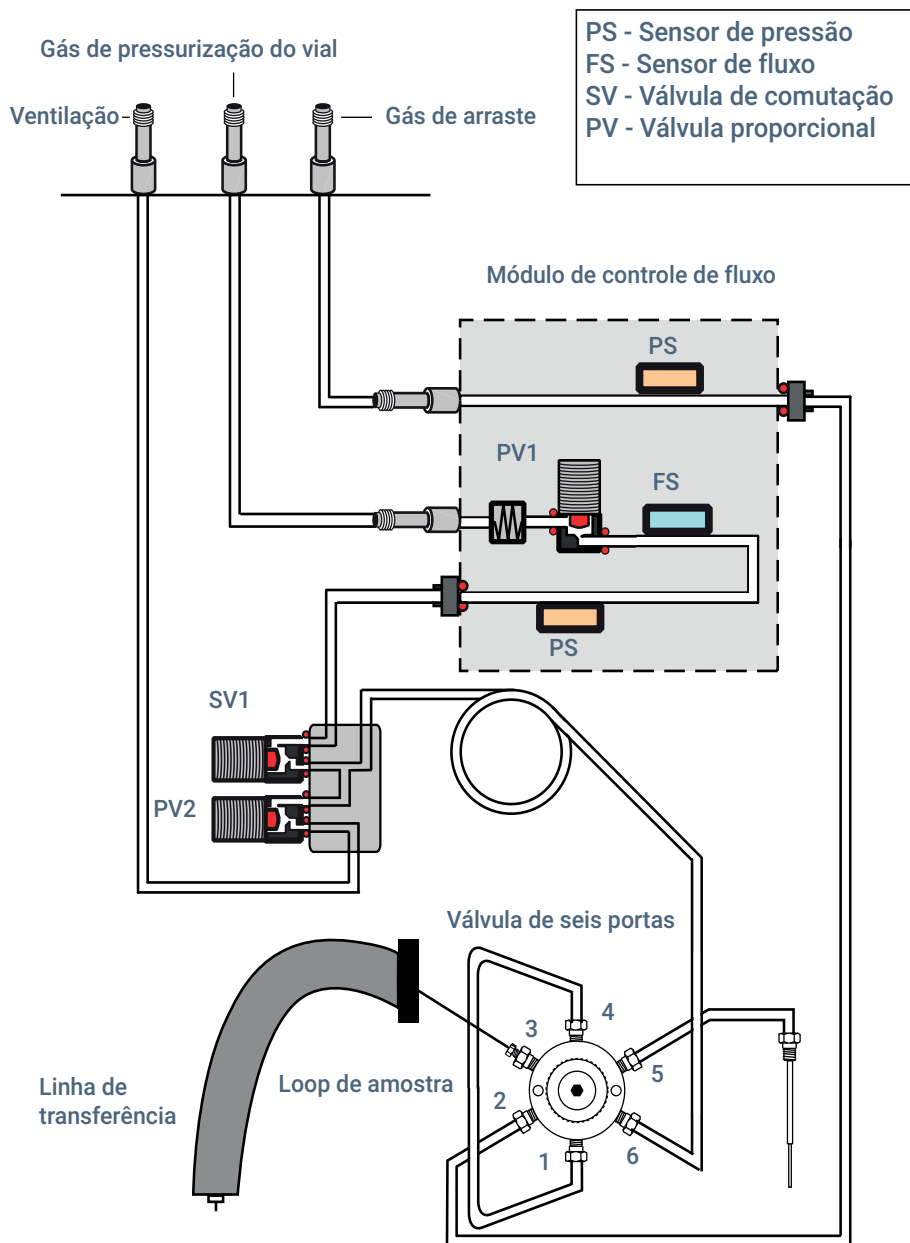


Figura 21. Fluxos do amostrador HS

Extração padrão

Nesse modo, o HS realiza uma extração e uma injeção por punção do vial. Após o vial se equilibrar, o HS verifica a prontidão do sistema. Se o sistema estiver pronto ou se a ação da sequência de prontidão continuar, o HS perfura o vial. O HS pressuriza o vial e extrai a amostra dele de acordo com os parâmetros do método. Consulte **Figura 18** e **Figura 19**. Após qualquer equilíbrio do circuito de amostra, a válvula de seis portas HS muda para a posição de injeção, o HS injeta a amostra e o HS envia um comando Iniciar para o GC. Ao mesmo tempo, o HS

ventila a pressão residual do vial (opcional). Após o tempo de injeção decorrido, a válvula de seis portas retorna à sua posição original. O vial de amostra é removido da sonda e devolvido ao carrossel e, em seguida, à bandeja.

Extrações múltiplas de headspace

Nesse modo, o HS realiza múltiplas extrações e injeções usando uma punção do vial. Consulte **Figura 19** e **Figura 20**. Após o vial se equilibrar, o HS verifica a prontidão do sistema. Se o sistema estiver pronto ou se a ação da sequência de prontidão continuar, o HS perfura o vial. O HS pressuriza o vial e extrai a amostra dele de acordo com os parâmetros do método. A ventilação do loop de amostra é fechada. O vial permanece na sonda. Após qualquer equilíbrio do loop de amostra, a válvula de seis portas HS muda para a posição de injeção, o HS injeta a amostra e o HS envia um comando Iniciar para o GC. Ao mesmo tempo, o HS ventila a pressão residual do vial (opcional). Após o tempo de injeção decorrido, a válvula de seis portas retorna à sua posição original. O vial permanece na sonda. Quando o tempo do **Ciclo do GC** terminar, o HS verificará novamente a prontidão do sistema. Se o sistema estiver pronto ou se a ação da sequência de prontidão continuar, o HS realizará a próxima pressurização, extração, injeção e iniciará a corrida. O processo se repete até que todas as extrações e injeções tenham sido executadas.

Após a extração e injeção final, o vial de amostra é removido da sonda e devolvido ao carrossel e depois à bandeja.

Extrações de headspace concentradas

Use esse modo para concentrar a amostra no GC. Geralmente, esse modo requer algum tipo de filtro de concentração de amostra. (O trap pode ser um dispositivo externo opcional ou um injetor, como o injetor multimodo Agilent.) Consulte **Figura 20** e **Figura 21**.

Após o vial se equilibrar, o HS verifica a prontidão do sistema. Se o sistema estiver pronto ou se a ação da sequência de prontidão continuar, o HS perfura o vial. O HS pressuriza o vial e extrai a amostra dele de acordo com os parâmetros do método. O vial permanece na sonda. Após qualquer equilíbrio do circuito de amostra, a válvula de seis portas HS muda para a posição de injeção e o HS injeta a amostra no GC. O HS não envia um comando Iniciar para o GC. Após o tempo de injeção decorrido, a válvula de seis portas retorna à sua posição original. O vial permanece na sonda. O vial pode ser ventilado (enquanto a injeção ocorre) ou permanecer pressurizado. O HS repete a pressurização, extração, injeção e ventilação opcional do vial para cada uma das extrações especificadas no método. Durante a injeção final de concentração, o HS envia o sinal de início para o GC. O HS ventila o vial (opcional), remove-o da sonda e devolve-o ao carrossel e, em seguida, à bandeja.

Ventilação da pressão residual do vial

Independentemente do tipo de extração realizada, o HS pode ventilar a pressão residual do vial de amostra usado para fora da porta de **Vent** no painel traseiro do HS. Esta ventilação impede que um vial pressurizado com conteúdo potencialmente nocivo seja deixado na bandeja de amostras ou no seu laboratório. Esta ventilação ocorre durante o tempo de injeção para cada entrada de sequência atual. Você pode desativar esse recurso.

Ao realizar extrações concentradas, você tem um parâmetro adicional disponível: você pode ventilar o vial entre as extrações de concentração, bem como durante a injeção final.

Como o HS Reduz o Carryover

O HS 8697 oferece duas características especiais para reduzir o carryover.

- Após cada vial, o HS purga o loop de amostra e a sonda de amostra com um alto fluxo de gás de pressurização do vial, como definido no método. Isso é chamado de fluxo de **Purga**, e você controla a taxa de fluxo e o tempo de purga.
- Entre cada sequência, o HS faz a purga do loop de amostra e da sonda de amostra com um fluxo contínuo e baixo de gás de pressurização do vial. Isso é chamado de fluxo de **Espera**. É possível controlar a taxa de fluxo.

Visão geral	78
Considere a Amostra e a Matriz	79
Considere o Injetor do GC	82
Carregue um Método Semelhante	83
Editar o Novo Método	84
Desenvolver e melhorar o método	89
Otimizar Rendimento	96
Configuração de um Novo Método	97
Executar Corridas em Branco	98

Este capítulo fornece detalhes e informações sobre os parâmetros do método. Estas informações destinam-se a ajudar um desenvolvedor de método a melhorar o desempenho de um método usando os recursos do amostrador headspace 8697.

Visão geral

Figura 22 mostra o fluxo de trabalho típico para o desenvolvimento de um método de amostrador headspace.

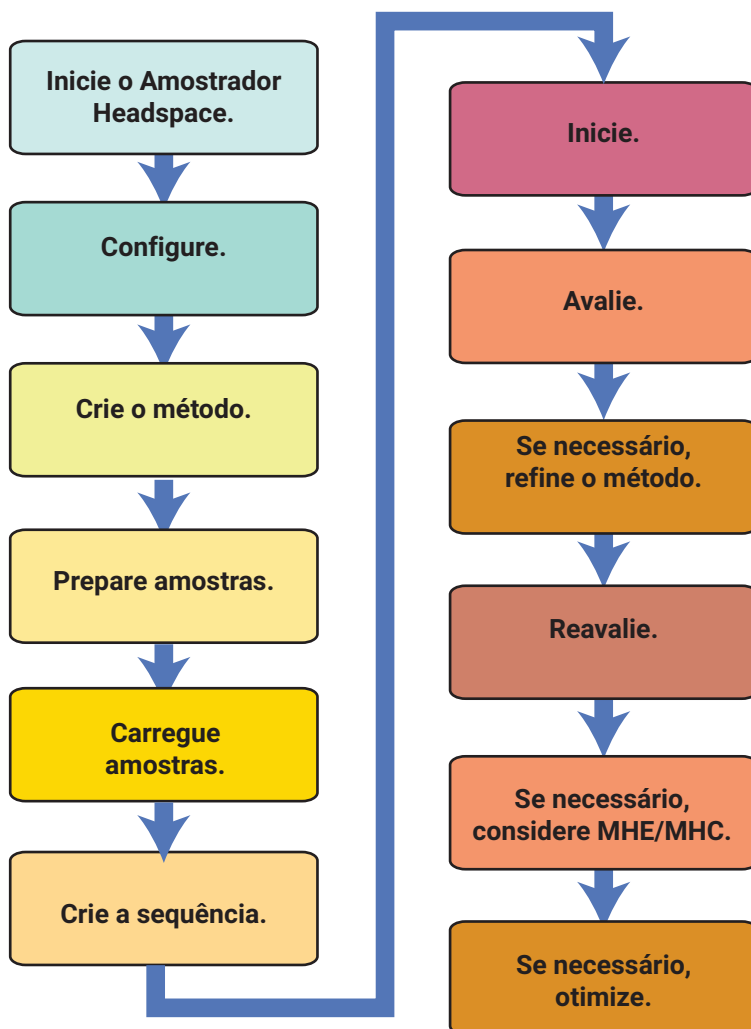


Figura 22. Fluxo de trabalho para desenvolvimento de método

Este capítulo descreve técnicas para criar e refinar um método, usando os parâmetros do método disponíveis e as características do método do HS 8697. Ele descreve todos os parâmetros do método disponíveis e discute como vários parâmetros impactam uma análise.

Considere a Amostra e a Matriz

O primeiro passo no desenvolvimento do método é entender a amostra e a matriz.

Teoria da análise do headspace

As equações que descrevem a teoria do headspace derivam de três leis físicas associadas à pressão de vapor, pressões parciais e a relação entre a pressão de vapor de um analito acima de uma solução e a concentração desse analito na solução.

A **Lei de Dalton de pressões parciais** afirma que a pressão total de uma mistura de gases ideal é igual à soma das pressões parciais de cada gás na mistura.

A **Lei de Henry para soluções diluídas** afirma que, a uma temperatura constante, a quantidade de um determinado gás dissolvido em um determinado tipo e volume de fluido é diretamente proporcional à pressão parcial desse gás em equilíbrio com esse fluido.

A **Lei de Raoult** afirma que a pressão parcial de um soluto no volume de headspace é proporcional à fração molar do soluto em solução.

A concentração de analito de amostra no volume de headspace é dada pelo balanço de massa:

$$C_0 V_L = C_G V_G + C_L V_L$$

onde:

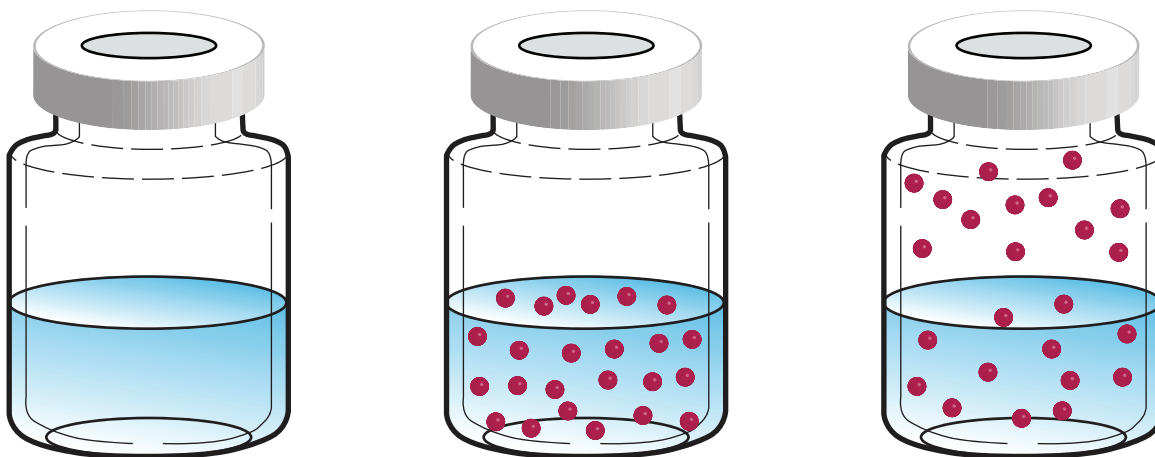
C_G é a concentração de analito no headspace

C_0 é a concentração de analito na amostra original

V_G é o volume de gás no vial de amostra

V_L é o volume da amostra

K é o coeficiente de partição (ou coeficiente de distribuição), C_L/C_G em equilíbrio V_G/V_L



A reorganização fornece:

$$C_G = \frac{C_O}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

onde:

K é o coeficiente de partição (ou coeficiente de distribuição)
, C_L/C_G em equilíbrio

V_G/V_L também é chamado de razão de fase

A equação mostra dois pontos importantes:

- Para resultados consistentes, a razão V_G/V_L deve permanecer constante. Isso significa que a quantidade de amostra e o tamanho do vial precisam ser mantidos os mesmos.
- Minimizar o coeficiente de partição, K, fornece maior concentração de vapor de amostra no volume do headspace.
- Uma razão V_G/V_L menor produz uma maior concentração de volátil de interesse no volume do headspace

Impacto de K e razão de fase

A concentração de analito no volume de headspace depende de muitos fatores, incluindo: quantidade de amostra, concentração original de analito na amostra, volume de headspace disponível, temperatura e pressão total no vial. Alguns fatores são manipulados na amostra e na matriz, enquanto outros podem ser controlados usando o amostrador headspace.

Controle de K

Ao otimizar uma análise de headspace, primeiro considere o coeficiente de partição do solvente. A tabela a seguir relaciona os valores de K para vários solventes comuns a 25 °C.

Analito	Solvente	K (25 °C)
Tolueno	Decano	~3000
Tolueno	Água	~4
Etanol	Decano	~60
Etanol	Água	~5000
Etanol	Água, saturada com Na ₂ SO ₄	~300

Em temperaturas mais altas, K diminuirá. A 40 °C, o valor de K para etanol em água é ~1350. A 80 °C, o valor de K diminui para ~330.

Como pode ser visto na tabela, K também depende tanto do analito quanto da matriz. Observe a mudança em K para o sistema etanol-água em comparação com o sistema similar saturado com Na₂SO₄.

Portanto, para melhorar a concentração de analito no volume headspace, aqueça a amostra. Se necessário, considere alterar o solvente (se possível) ou considerar a adição de um sal inorgânico para reduzir o valor de K do solvente.

O outro fator a ser manipulado para aumentar a sensibilidade é a razão de fase, V_G/V_L . Lembre-se da equação de concentração da fase de vapor:

$$C_G = \frac{C_O}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

Onde K é pequeno, a redução da razão de fase produzirá uma maior concentração de analito no volume do headspace. O 8697 pode usar uma variedade de vials de amostra. Selecione um vial de amostra e a quantidade de amostra para criar uma concentração mais alta de analito.

Onde K é grande, reduzir a razão de fase resulta em menos ganho.

Controlar a proporção de fases

Outro fator a ser manipulado para aumentar a sensibilidade é a razão de fase, V_G/V_L . Lembre-se da equação de concentração da fase de vapor:

$$C_G = \frac{C_O}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

Onde K é pequeno, a redução da razão de fase produzirá uma maior concentração de analito no volume do headspace. O 8697 pode usar uma variedade de vials de amostra. Selecione um vial de amostra e a quantidade de amostra para criar uma concentração mais alta de analito.

Onde K é grande, reduzir a razão de fase resulta em menos ganho.

Considere o Injetor do GC

Normalmente, a escolha do injetor é determinada pelo GC disponível. No entanto, observe que, para os tipos de injetor em que a coluna analítica corre diretamente para a válvula de seis portas do amostrador headspace, a coluna analítica não está no forno GC para todo o seu comprimento. Formas de pico podem mudar.

Com qualquer tipo de injetor, o HS suporta apenas modos de injetor split sem modificação. Os modos de injetor splitless são suportados, mas exigem firmware atualizado (constantes PID) para o módulo EPC do injetor.

Carregue um Método Semelhante

Ao iniciar um novo método, comece com um método para um tipo de amostra semelhante.

Se estiver usando um sistema de dados Agilent, o software fornece um novo assistente de método e assistentes de conversão. O novo assistente de método fornece temperaturas de partida seguras e outros parâmetros para matrizes líquidas e sólidas, usando uma lista de tipos de solventes (incluindo valores personalizados). O assistente também considera os pontos de ebulição do analito.

Editar o Novo Método

Depois de carregar um método semelhante, edite-o conforme necessário para a nova amostra. Esta seção descreve as configurações primárias e as seções a seguir descrevem os modos de extração e outras configurações.

Temperaturas

Vá para **Método > Headspace**, role até os parâmetros de temperatura e insira os valores desejados para o forno do vial, loop de amostra e temperaturas da linha de transferência.

Tabela 8 Parâmetros de Temperatura

Parâmetro	Comentários
Forno	Comece com uma temperatura de forno 15 °C abaixo do ponto de ebulição do solvente.
Loop	Comece com esta temperatura igual à temperatura do forno. Para evitar a condensação da amostra, o loop de amostra e a válvula nunca devem ser inferiores à temperatura do forno.
Linha de transferência	Comece com uma temperatura 15 °C superior à temperatura do forno. Para evitar a condensação da amostra, a linha de transferência nunca deve ser inferior ao loop da amostra e à temperatura da válvula.

Intervalos de tempo

Vá para **Método > Headspace**, role para as configurações de tempo e insira os valores desejados para os parâmetros de temporização usados pelo HS.

Tabela 9 Parâmetros de Tempo

Parâmetro	Comentários
Ciclo do GC	O tempo total necessário para que o sistema GC (ou GC/MS) retorne a um estado pronto após uma corrida. Consulte Determinar o tempo de ciclo do GC no guia de operação.
Equilíbrio do vial	O tempo que o vial passará em equilíbrio à temperatura no forno, incluindo qualquer agitação. Em geral, comece com um valor de pelo menos 15 minutos se um tempo estimado for desconhecido.
Duração da injeção	O tempo atribuído para varrer a amostra do loop de amostra, através da linha de transferência e para o GC. O tempo de injeção padrão é de 0,50 minuto.

O HS usa esses parâmetros ao determinar o rendimento. O valor mais importante para uma sequência de amostras é o tempo do **Ciclo do GC**. Se muito curto, as amostras serão preparadas antes que o GC ou GC/MS esteja pronto. Dependendo dos parâmetros da ação da

sequência, isso poderá causar amostras abortadas ou resultados inesperados. Se o tempo do **Ciclo do GC** for muito longo, o rendimento poderá ser reduzido, mas pelo menos o HS manterá o processamento da amostra de acordo com o método.

Além disso, existem outros tempos que o HS considera ao carregar vials no forno. Entre esses, estão:

- Um tempo de espera de 30 segundos para todas as zonas aquecidas se estabilizarem à temperatura
- Tempos de espera fixos para ações como movimentos da bandeja, movimentos do carrossel e movimentos do elevador
- Tempo de espera fixo para alternância da válvula
- Outros tempos de processamento interno

O HS considera todos esses tempos, bem como a sequência de setpoints do método, para determinar o cronograma mais eficiente para processar os vials de amostra.

Vial e loop

Vá até **Método > Headspace** e avance até as configurações do vial e do loop.

Tabela 10 Parâmetros de Vial e Loop

Parâmetro	Comentários
Tamanho do Vial	Selecione o tamanho do vial, 10 mL, 20 mL ou 22 mL.
Valor de Agitação	A agitação está disponível em 9 níveis. Consulte Agitação do vial . Digite o valor (1 a 9) diretamente, ou digite 0 para desativar. A interface do navegador mostrará a frequência (agitações/minuto) e a aceleração do vial em cada nível.

Modos de preenchimento

Vá até **Método > Headspace** e avance até as configurações do modo de preenchimento. Observe que as configurações dependem do modo de preenchimento.

Tabela 11 Parâmetros do Modo de Enchimento

Parâmetro	Comentários
Modo de preenchimento do vial	• Padrão: Fluxo para Pressão • O HS determina como preencher o loop de amostra.) Consulte Pressurização do vial para mais informações.
Pressão de Preenchimento do Vial	Alvo da pressão do vial da amostra para amostragem. • A pressão do vial deve ser alta o suficiente para transferir a amostra através do loop de amostra. • Para algumas amostras, a pressão desenvolvida durante o equilíbrio é suficiente para a amostragem do headspace. • Não exceda nenhum limite de pressão do vial. • Evite definir um valor abaixo da pressão desenvolvida durante o equilíbrio. Consulte Pressurização do vial para mais informações.

Tabela 11 Parâmetros do Modo de Enchimento (cont.)

Parâmetro	Comentários
Fluxo de Preenchimento do Vial	Evite uma alta taxa de fluxo se a mudança na pressão do vial entre a pressão interna natural após o equilíbrio e a pressão alvo for pequena. Consulte Pressurização do vial para mais informações.
Volume de Preenchimento	Usado apenas quando o modo de preenchimento está definido como Volume Constante . O volume específico de gás com o qual pressurizar o vial.
Tempo de equilíbrio da pressão	O tempo atribuído para o vial equilibrar à pressão durante a pressurização do vial. O tempo padrão é de 0,50 minuto.
Modo de preenchimento do loop	• Se estiver usando Padrão, o HS escolhe valores razoáveis para os outros parâmetros do loop. • Se estiver usando Personalizado, os outros parâmetros de loop serão habilitados para edição. Consulte Enchendo o loop de amostras para mais informações.
Taxa de Rampa do Loop	Se estiver no modo Personalizado , evite uma alta taxa de enchimento quando a diferença entre a pressão do vial e a pressão do loop for pequena. Valor padrão: 20 psi/min.
Pressão Final do Loop	Se no modo Personalizado , defina a pressão final do loop de amostra. Se estiver no modo Padrão , a pressão final será exibida. Consulte Enchendo o loop de amostras para mais informações.
Equilíbrio do loop	Se estiver no modo Personalizado , valor padrão: 0,05 minuto.

Ventilação e purga

Entre vials de amostra, o HS purgará a sonda de amostra, o loop de amostra e a ventilação. Consulte **Figura 23**. O fluxo de purga padrão é de 100 mL/min por 0,5 minuto.

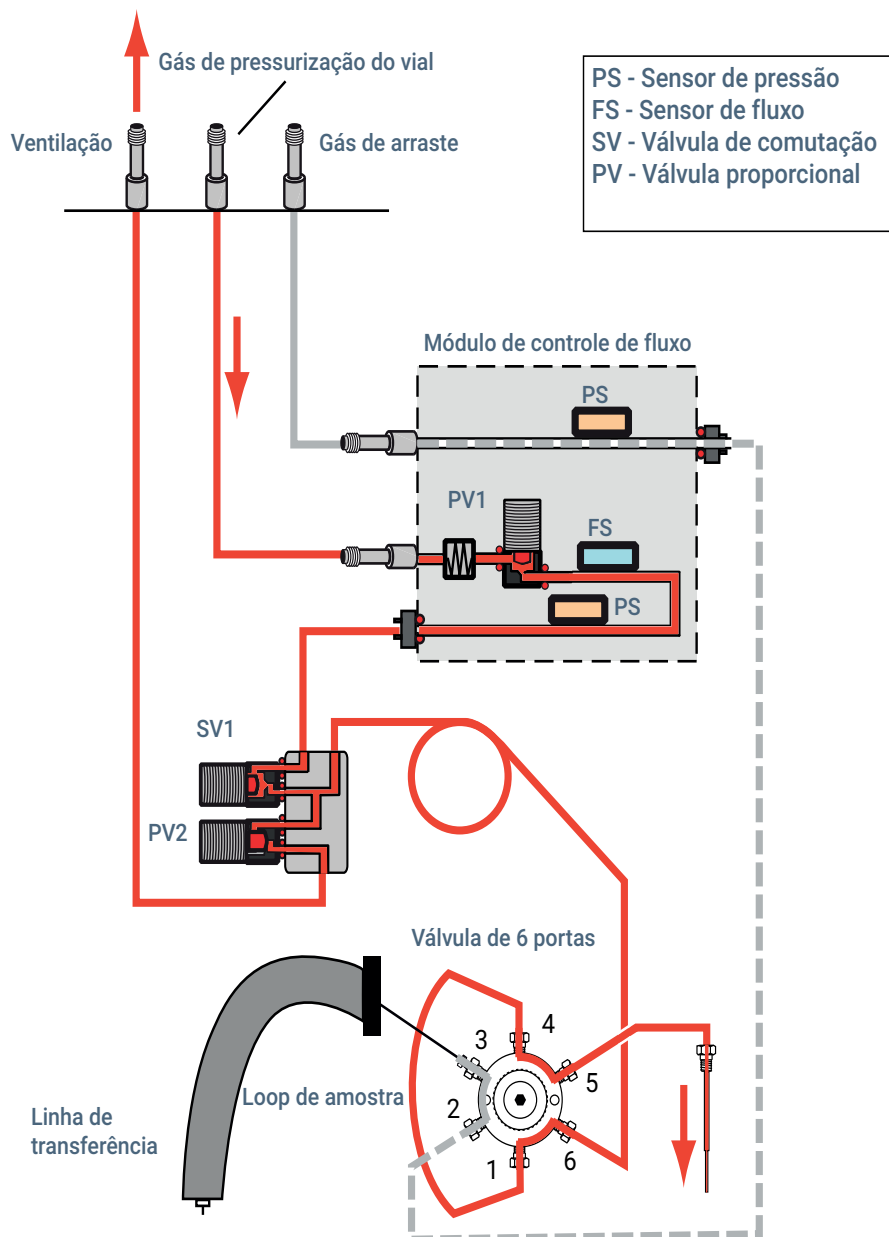


Figura 23. Caminhos de fluxo durante o tempo de purga

Para definir os parâmetros de ventilação e purga, vá até **Método > Headspace** e avance até os parâmetros de ventilação e purga. Esses parâmetros aplicam-se somente ao usar um modo de extração diferente de único. Para extrações únicas, a pressão do vial é sempre ventilada durante o ciclo de injeção.

Tabela 12 Parâmetros de ventilação e purga

Parâmetro	Comentários
Ventilar pressão do vial após a última extração	Durante um ciclo de injeção que inicia uma corrida de GC, ventilar a pressão residual do vial. O vial é re-pressurizado para a próxima extração.
Ventilar pressão do vial entre extrações	Selecione para ventilar a pressão do vial entre cada extração. O vial é re-pressurizado para a próxima extração.
Modo Fluxo de purga	Padrão: O HS purga o loop da amostra, a ventilação e a sonda de amostra com um fluxo de 100 mL/min de gás de pressurização do vial por 1 minuto. Personalização: Insira a taxa de fluxo e o tempo de purga. Desativar: Não recomendado. O HS não faz a purga entre as amostras.
Fluxo de purga	O tempo atribuído para o vial equilibrar à pressão durante a pressurização do vial. O tempo de injeção padrão é de 0,50 minuto.
Tempo de purga	O tempo atribuído para a sonda de amostra, loop e ventilação para purgar.

Se houver carryover, tente aumentar o fluxo de purga ou o tempo de purga para varrer quaisquer vapores residuais de amostra do sistema.

Observe que, normalmente, o HS purga a sonda de amostra (incluindo o loop de amostra) e ventila durante a primeira metade do tempo de purga e, em seguida, fecha a válvula de ventilação para purgar apenas a sonda de amostra (e o loop de amostra). Se o tempo de purga for de 0,1 a 0,2 minuto, o primeiro 0,1 minuto purga a ventilação e a sonda de amostra e o tempo restante purga apenas a sonda. Se o tempo de purga for inferior a 0,1 minuto, o HS purga a sonda de amostra e a ventilação durante todo o tempo.

Outros parâmetros

Além dos parâmetros descritos acima, os parâmetros restantes do método do amostrador headspace são discutidos nas seções a seguir:

Extração padrão

Verificação dinâmica de vazamentos

Resumo de parâmetros de método

Ações de sequência do método

Uso do incremento de parâmetros

Se estiver usando o leitor de código de barras opcional, defina os tipos de códigos de barras usados na touchscreen em **Parâmetros**. Consulte **“Parâmetros > Configuração > Headspace”** na página 62. Na interface do navegador, esses parâmetros aparecem em **Método > Configuração > Headspace**.

Desenvolver e melhorar o método

Esta seção aborda como melhorar um método usando vários recursos do HS 8697. Ele fornece dicas úteis e informações básicas que ajudarão você a desenvolver métodos usando o HS. Não é uma discussão geral sobre cromatografia de headspace, mas uma coleção de informações para ajudá-lo a usar o HS 8697 da melhor maneira.

Uso do incremento de parâmetros

O objetivo do método inicial é obter resultados com segurança, qualquer que seja o resultado. Depois de determinar que um método extrai com segurança uma amostra suficiente que pode ser analisada pelo GC (ou GC/MS), a próxima etapa é tipicamente determinar empiricamente a temperatura de equilíbrio, o tempo e o nível de agitação que fornecem a melhor otimização para suas necessidades.

Para fazer isso, use o recurso de incremento de parâmetro do HS. O recurso de incremento de parâmetro aumentará a temperatura do forno, o tempo de equilíbrio do vial ou o nível de agitação do vial em uma quantidade definida em corridas consecutivas.

Para usar o incremento de parâmetro:

- 1 Abra uma conexão com o GC usando a interface do navegador.
- 2 Vá para a guia **Método** e carregue o método desejado.
- 3 Role para **Diversos (Desenvolvimento de Método)**.
- 4 Habilite **Você gostaria de incrementar uma configuração de método em corridas subsequentes?**.
- 5 Selecione **Temperatura, Agitação do vial** ou **Tempo de espera de equilíbrio do vial**.
- 6 Entre com os parâmetros adequados. Consulte **"A temperatura do forno"**, **"Tempo de equilíbrio do vial"** ou **"Nível de agitação do vial"** abaixo para obter detalhes.
- 7 Salve o método.
- 8 Determine o número de vials de amostra necessários.
 - O parâmetro será incrementado até exceder o limite superior especificado. (Para obter um exemplo, consulte **Tabela 13**.)
 - Divida o intervalo pelo incremento e arredonde para cima.
- 9 Prepare os vials de amostra e carregue-os na bandeja (ou carrossel).
- 10 Crie uma sequência para corrida de cada vial usando o método de incremento de parâmetros.
- 11 Inicie a sequência.
 - O HS iniciará a sequência, fazendo a corrida de um vial por vez, e incrementará os parâmetros selecionados com cada iteração até que exceda o limite superior especificado em qualquer parâmetro.
 - Visualize os parâmetros atuais do método usando a exibição de status. À medida que o HS incrementa o parâmetro do método para cada novo vial, o novo valor é exibido como a temperatura do setpoint, o tempo ou o nível de agitação.

A temperatura do forno

Ao incrementar a temperatura do forno, considere o seguinte:

- Temperaturas mais altas geralmente melhoram as áreas de pico.
- Não exceda o ponto de ebulição do solvente (ou analito).
- Aumentar a temperatura pode aumentar o rendimento.
- Todas as zonas térmicas aumentam na mesma velocidade. Se uma zona aquecida atingir (ou exceder) sua temperatura máxima, ela se manterá em sua temperatura máxima para quaisquer vials restantes. Por exemplo, considere uma temperatura inicial do forno de 175°C, uma temperatura da linha de transferência de 200°C e uma temperatura do loop de amostra de 190°C. Se aumentar 10°C, na quinta corrida, a temperatura do loop de amostra deve ser de 230°C, enquanto o forno deve estar a 215°C. Como a temperatura máxima do loop de amostras seria excedida, a temperatura mantém-se a 225°C durante a quinta e a sexta corridas. Veja o exemplo **Tabela 13** abaixo.

Tabela 13 Temperaturas de exemplo, em °C, durante o incremento de parâmetro de 10°C por etapa

Forno	Linha de transferência	Loop de amostra
175	200	190
185	210	200
195	220	210
205	230	220
215	240	225
225	250	225

- A corrida dos vials, neste caso, é feita em série. Não há sobreposição, uma vez que a temperatura do forno difere para cada vial.
- Não insira uma série que exceda o número de vials disponíveis na bandeja.

Tempo de equilíbrio do vial

Ao incrementar o tempo de equilíbrio do vial, considere o seguinte:

- Aumente o tempo de equilíbrio se o aumento da temperatura introduzir mais solvente do que o analito ou degradar a amostra.
- Os vials neste caso podem ser sobrepostos.
- Não insira uma série que exceda o número de vials disponíveis na bandeja.

Nível de agitação do vial

Ao incrementar o tempo de agitação do vial, considere o seguinte:

- As corridas dos vials neste caso devem ser feitas em série, uma vez que o nível de agitação difere para cada vial.

- Agitar ajuda mais com analitos de alta K, quantidades maiores de amostra líquida e amostras líquidas mais viscosas.

Tamanho do vial

O HS determina o tamanho do vial usando a garra ou ao carregar o vial na sonda de amostragem.

Agitação do vial

O HS pode agitar os vials no forno em 9 níveis. Digite **0** para desativar a agitação, ou digite **1** a **9**, com 9 sendo a maior agitação.

Níveis de agitação mais elevados podem aumentar a contagem de área a uma determinada temperatura do forno.

Tamanho do loop de amostra

Sempre configure o tamanho do loop de amostra correto. O HS controla certos parâmetros operacionais, como preenchimento de loop de amostra, com base no volume de loop de amostra configurado.

Loops maiores podem ajudar ao realizar a análise de traços nos limites de detecção.

Loops menores podem ajudar na fidelidade do pico ao se conectar diretamente à coluna do GC.

Pressurização do vial

Como descrito em **“Amostragem Estática do Headspace Usando uma Válvula e Loop”** na página 10, o HS pressuriza o vial, em seguida, ventila o vial para a atmosfera através do loop de amostragem. O HS pode controlar a taxa de transferência de gás através do loop, bem como a pressão inicial da cabeça dentro do vial e a pressão residual deixada no vial quando a amostragem termina.

- Para resultados mais repetitivos, verifique se o vial contém pressão suficiente para varrer o loop de amostra mais de uma vez. Se o vial desenvolver pressão inferior a 70 kPa (10 psi) durante o equilíbrio térmico, considere adicionar gás adicional para aumentar essa pressão. Se a pressão do vial for baixa, isso pode causar problemas de repetibilidade ou áreas de pico baixas (devido à amostra insuficiente atingir o loop de amostra).
- O HS pode pressurizar o vial usando 3 modos diferentes. Use um modo de pressurização do vial apropriado para a amostra.
- Defina uma pressão do vial alvo mais alta do que a pressão desenvolvida durante o equilíbrio térmico. Caso contrário, você acidentalmente ventilará a amostra!

Fluxo para pressão

Este é o modo de pressurização de vial padrão e é adequado para a maioria das análises. O HS usa uma taxa de fluxo fixa para pressurizar o vial para um nível especificado. Isso proporciona menos “choque” ao vial.

- Evite uma alta taxa de fluxo se a mudança na pressão do vial for pequena.

- Opções de preenchimento de loop de amostra personalizadas estão disponíveis quando da utilização deste modo.

Pressão

Neste modo, o HS pressuriza o vial para o nível alvo o mais rápido possível. Este modo duplica o processo usado em amostradores headspace Agilent anteriores (G1888 e 7694). Opções de preenchimento de loop de amostra personalizadas estão disponíveis quando da utilização deste modo.

Volume constante

Nesse modo, o vial desenvolve sua pressão interna natural. O amostrador HS, em seguida, insere um volume fixo de gás no vial. Nesse caso, a pressão final real do vial não é conhecida, uma vez que depende da pressão inicial e da compressibilidade do volume adicionado de gás.

Como a pressão interna do vial é desconhecida, este modo impede o uso de opções avançadas de preenchimento de loop de amostra. O HS determinará as melhores configurações para preencher o loop de amostra.

Esse modo é útil quando a quantidade molar exata é importante.

Ao usar este modo, é possível desenvolver pressão insuficiente do vial. Se a pressão final do vial após a amostragem for < 1 psi (cerca de 7 kPa), o HS interromperá a amostragem quando o loop de amostra/pressão do vial atingir 1 psi.

Enchendo o loop de amostras

O HS fornece dois modos para preencher o loop de amostra: **Padrão** e **Personalizado**. No modo **Personalizado**, você pode controlar a quantidade de pressão do vial usada para preencher o loop definindo a pressão do loop de amostra residual final (vial) e a taxa de rampa para preencher o loop de amostra.

Independentemente do modo, você deve desenvolver ou adicionar pressão suficiente do vial antes de preencher o loop de amostra. O enchimento do loop depende do diferencial de pressão entre o vial e o loop (que é ventilado para a atmosfera). Consulte [Figura 24](#). Com uma

pressão inicial muito baixa do vial, por exemplo, 7 kPa (1 psi), você confiará mais na difusão do que no fluxo de gás para transferir a amostra para o loop. Os resultados serão prejudicados.

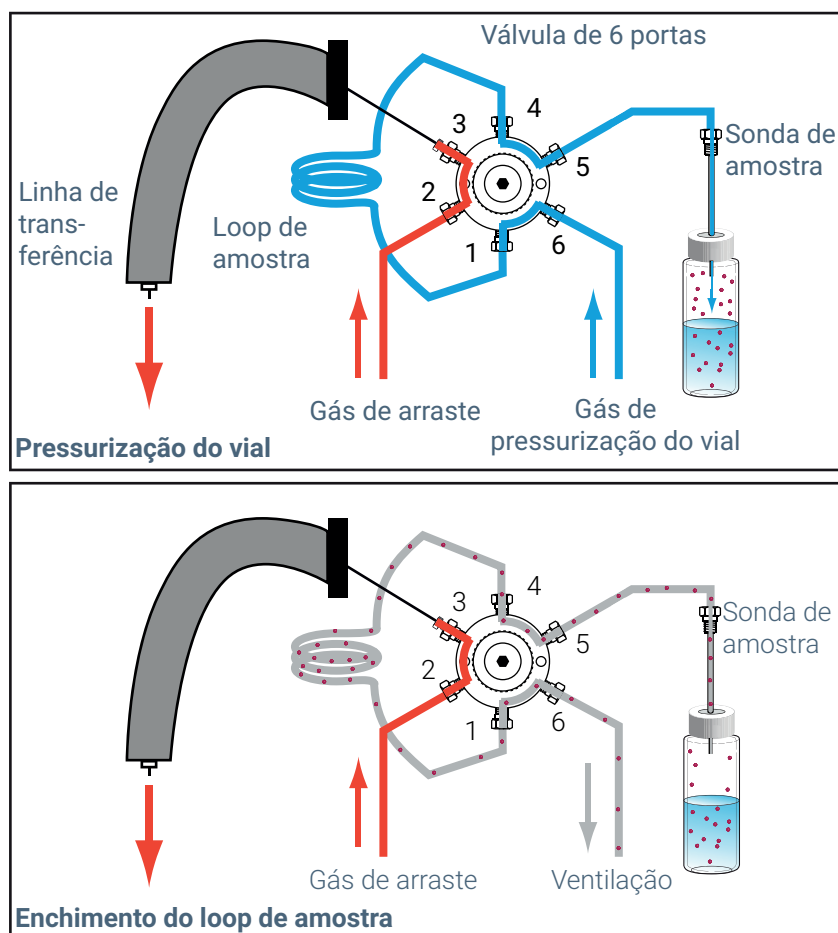


Figura 24. Enchimento do loop de amostra

Para uma boa transferência de amostra repetível para o loop, desenvolva ou adicione pressão suficiente do vial.

Se começar a partir de uma pressão inicial baixa do vial (< 70 kPa/10 psi), tente aumentar a pressão do vial. Se os resultados ou a repetibilidade melhorarem, não houve pressão suficiente para preencher o loop de amostra.

Padrão

Este modo deve ser suficiente para muitas análises. Com base na pressão inicial do vial (que é conhecida, exceto ao usar o modo de pressurização do vial de **Volume Constante**), o HS calcula uma taxa de fluxo ideal e pressão final do vial para encher o loop de amostra. O HS preencherá o loop de amostra do vial, ajustando a taxa de fluxo, até que o loop de amostra seja varrido pelo menos uma vez com amostra.

Se a pressão inicial do vial estiver baixa, o HS fará os ajustes.

- A pressão final do vial não pode ser < 1 psi (6,9 kPa) em NTP.

- Ao usar o modo de preenchimento do vial de volume constante, é possível desenvolver pressão insuficiente do vial. Se a pressão do vial no início da amostragem resultar em um loop de amostra final/pressão do vial < 1 psi (~7 kPa), o HS interromperá a amostragem quando o loop de amostra/pressão do vial atingir 1 psi.

Como o HS calcula o parâmetro de preenchimento de loop de amostra padrão: O HS leva em consideração o tamanho do vial e as condições atmosféricas ao calcular o volume de loop de amostra padrão.

Tamanho do Vial	Pressão Absoluta	Taxa de Rampa
10 mL	Pressão final – 2/3 pressão inicial	40 psi/min
20 mL	Pressão final – 5/6 pressão inicial	20 psi/min

A pressão NTP exibida no instrumento é Pressão Absoluta - 1 atmosfera padrão.

Personalizado

Neste modo, você pode definir a taxa na qual o loop preenche, a pressão final do loop de amostra e um tempo para o loop se equilibrar após o preenchimento. Consulte [Figura 24](#) conforme a necessidade.

Taxa de Rampa do Loop: A taxa de decaimento de pressão do vial e através do loop. Se você suspeitar que o excesso de amostra está sendo perdido durante o preenchimento do loop, reduza a taxa de fluxo.

Pressão Final do Loop: Uma vez que o loop de amostra e o vial são conectados, essa também é a pressão final do vial. O HS não pode puxar o vácuo em um vial.

- Em geral, defina um valor > 7 kPa (1 psi).
- A pressão final deve fornecer queda de pressão suficiente do valor inicial para garantir que o loop de amostra esteja preenchido.
- Se definido como **0**, o HS controlará o preenchimento do loop de amostra até que a pressão do loop de amostra (e do vial) atinja 1 psi (cerca de 6,9 kPa). Em seguida, a válvula de ventilação será aberta completamente. O HS não controla o sistema de amostragem neste momento. Quando a pressão atinge 0 em relação à atmosférica, a válvula de ventilação fecha. O uso dessa configuração pode não fornecer resultados repetíveis.
- Se definido como um valor entre 0 e 1 psi (6,89 kPa), um aviso será exibido. O HS tentará controlar a ventilação para este valor, mas pode haver uma perda na repetibilidade ou na amostra.

Equilíbrio do Loop: Defina um tempo para que o loop de amostras se estabilize após o enchimento.

Possíveis problemas

- Se estiver usando um pequeno loop de amostra e as áreas de picos forem pequenas, você poderá estar varrendo demais o loop. Se a diferença entre as pressões inicial e final do vial for muito grande, dadas as condições da amostra e o tamanho do loop, muita amostra pode estar fluindo através do loop para ventilar. Tente reduzir a pressão do vial ou diminuir a diferença entre as pressões inicial e final (o que reduz a quantidade de tempo em que o volume do headspace varre o loop de amostra).

- Se usar um loop de amostra grande e as áreas de pico forem pequenas, você pode não estar varrendo amostra suficiente para o loop. Tente aumentar a pressão do vial ou definir uma pressão final de loop mais baixa (o que aumenta o período de tempo que o volume do headspace varre para o loop de amostra).

Modo de extração

Existem três (3) modos de extração disponíveis, **Único**, **Múltiplo** e **Concentrado**. Consulte **“Sequências, Modos de Extração e Punções de Vials”** na página 53 para obter descrições detalhadas do comportamento de HS para cada modo.

Extração única

Nesse modo, o HS equilibra o vial, perfura-o uma vez, preenche o loop de amostra (uma “extração”) e, em seguida, inicia uma corrida enquanto injeta a amostra no GC.

Se um vial aparecer mais de uma vez em uma sequência, ele será completamente reprocessado (seja no modo autônomo ou se estiver usando um sistema de dados Agilent).

Extrações múltiplas

Dois usos típicos para o modo de extração múltipla são estudos cinéticos e calibração.

Observe que o vial é perfurado apenas uma vez durante as extrações.

Extrações concentradas

Este modo pode ser útil para a análise de traços, onde a amostra pode se acumular no injetor do GC ou outro trap antes de ser varrida para a coluna do GC. Este modo requer o uso de um injetor multimodo ou outro tipo de trap.

Otimizar Rendimento

O HS gerencia automaticamente seus tempos para maximizar o rendimento das amostras submetidas a ele para processamento. Ao iniciar uma sequência, o HS compara os métodos utilizados para cada vial e então determina como e quando posicionar cada vial no forno a fim de minimizar o tempo de inatividade entre as corridas do GC. Esta análise depende:

- Dos parâmetros de tempo do HS (tempos de espera e de equilíbrio e assim por diante)
- A exatidão do tempo do ciclo do GC inserido
- Do número das amostras contíguas na sequência utilizando o mesmo método
- Das diferenças nos parâmetros do HS entre cada método
- De quaisquer diferenças entre o tempo real de corrida do GC e os valores inseridos para os parâmetros do HS, tais como fluxo do gás de arraste ou programas de pressão

A análise de rendimento do HS não considera outras configurações do GC, tais como temperatura do forno do GC ou alterações na temperatura do injetor. O HS não pode contabilizar o tempo de espera do solvente MS ou outros eventos externos que ocorrem após a conclusão da corrida do GC. Você deve incluir estes tipos de informações de tempo no parâmetro de tempo do **Ciclo do GC** caso se tornem importantes. Suponha, por exemplo, que você programe a temperatura do injetor. O injetor deve esfriar antes da próxima corrida. Isso levará determinado intervalo do tempo, durante o qual o GC não estará pronto e o HS talvez tenha amostras no forno. Se o resfriamento demorar muito tempo, as amostras permaneceriam no forno HS por muito tempo e acionariam a ação da sequência **Sistema Não Pronto**. Neste caso, pode ser necessário considerar aumentar o **Ciclo do GC**.

Práticas que podem aumentar o desempenho:

- Amostras em grupo que utilizem temperatura de forno do HS e agitação similares.
- Dispor as amostras para evitar o aquecimento e então resfriar o forno do HS. Analisar as amostras de modo a aumentar a temperatura do forno do HS.

Práticas que podem diminuir o desempenho:

- Colocar linhas consecutivas na sequência que alterem os parâmetros do forno ou de agitação do HS.
- Colocar linhas de sequência consecutivas que requeiram o resfriamento, aquecimento e outro resfriamento do forno do HS.

Configuração de um Novo Método

Embora o HS possa fazer corridas em sequência que incluem muitos métodos, todos os métodos utilizados durante uma única sequência HS devem ter o seguinte em comum:

- Mesmo tamanho de loop de amostra
- Mesmos tipos de gás

Todos os outros parâmetros, incluindo o tamanho do vial, podem variar entre as amostras na sequência.

Qualquer amostra que exija um tamanho de loop de amostra ou tipo de gás diferente não pode ser executada ao mesmo tempo que as amostras para esse outro método. Instale o hardware necessário e reconfigure o HS.

Executar Corridas em Branco

Sempre faça várias corridas em branco depois de desenvolver um método. Use os espaços em branco para verificar se há carryover. Se o carryover for encontrado, resolva-o. Consulte o manual de Solução de problemas.

Feedback de Manutenção Antecipada do HS 100

Este capítulo discute os recursos de Feedback de Manutenção Antecipada do amostrador headspace.

Feedback de Manutenção Antecipada do HS

O HS adiciona vários contadores aos recursos EMF do GC, encontrados na touchscreen ou na interface do browser em **Manutenção > Headspace**.

Tabela 14 abaixo lista os itens consumíveis rastreados pelo HS, bem como o tipo de evento que o HS usa para rastrear o item consumível. Por exemplo, o HS rastreia o uso da linha de transferência contando os ciclos de injeção.

Tabela 14 Contadores do 8697

Item	Contador
Almofadas da garra	Movimentos da garra da bandeja
Headspace ligado	Tempo de atividade do instrumento
Contagem de corridas do headspace	Ciclos de injeção
Sonda	Ciclos de injeção
Loop de amostra	Ciclos de injeção
Rotor de seis portas	Ciclos de injeção
Válvula de seis portas	Ciclos de injeção
Linha de transferência	Ciclos de injeção
Calibração da bandeja	Tempo de atividade do instrumento
Tubulação de ventilação	Ciclos de injeção
Válvula de respiro	Ciclos de injeção

Antes de iniciar uma sequência, o GC verifica os contadores de EMF do HS quanto à vida útil disponível. Se a corrida da sequência fizer com que um dos contadores EMF acione um aviso de serviço, o GC exibirá uma mensagem de aviso, mas não impedirá a corrida da sequência.

Defina, redefina ou desative os EMFs do HS exatamente como qualquer outro EMF no GC. Consulte a ajuda do GC para obter mais informações sobre o uso de EMFs.