

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Departamento de Química Analítica

**MONTAGEM, INTERFACEAMENTO E  
CARACTERIZAÇÃO DE UM DETECTOR POR EMISSÃO  
ATÔMICA EM PLASMA DE HÉLIO INDUZIDO POR  
MICROONDAS PARA CROMATOGRAFIA GASOSA**

***Fabio Augusto*** *OK*  
Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. ANTONIO LUIZ PIRES VALENTE *OK*

Campinas, junho de 1996

041980.2

## *Agradecimentos*

- Ao pessoal do Laboratório de Cromatografia Gasosa: Eduardo, Gláucia, Larisse, Ana, Kátia, Ataulpa, Sílvio, Alessandro e Enrico, pelo convívio e pela paciência em me suportar;

- Aos colegas do Departamento de Química Analítica do IQ-UNICAMP, pela confiança depositada quando de minha contratação;

- Aos amigos da minha turma de graduação, com quem tenho dividido as alegrias e desencantos já há treze anos: Ralpho, Zé Márcio, Valdir, Valmir, Néelson, Marta, Sinésio, Marcosa ...

- Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração prestada no decorrer deste trabalho - especialmente ao Sr. Mário Toma, pela execução de muitos dos componentes mecânicos projetados.

- À FAPESP e ao PADCT-CNPq pelo suporte financeiro ao projeto.

- Ao meu orientador, Prof.Dr. Antonio Luiz Pires Valente, pelo convívio e exemplo durante todos os anos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado.

"...E a música vinha chegando, agora mais distinta, até que numa curva do rio, apareceu aos olhos de ambos um barco magnífico, adornado de plumas e flâmulas. Vinham dentro os quatorze membros da Academia (contando U-Tong), e todos em coro mandavam aos ares o velho hino: 'Glória a nós, que somos o arroz da ciência e a claridade do mundo I'.

A bela Kinnara (antigo Kalaphangko) tinha os olhos esbugalhados de assombro. Não podia entender como é que quatorze varões reunidos em academia eram a claridade do mundo, e separadamente uma multidão de camelos. Kalaphangko, consultado por ela, não achou explicação. Se alguém descobrir alguma, pode obsequiar uma das mais graciosas damas do Oriente, mandando-lha em carta fechada, e para maior segurança, sobrescrita ao nosso cônsul em Changai, China."

Joaquim Maria MACHADO DE ASSIS: "As Academias do Sãõ" (final), in Histórias sem Data; Wm. Jackson Editores; Rio de Janeiro, 1946.

---

É incerto que eu possa dizer que consegui algo em minha existência; mas com certeza eu não seria nada sem minha família. É a eles - e especialmente à minha mãe e à memória dos que já não estão neste mundo - que dedico este trabalho.

# Índice Geral

Agradecimentos .....	ii
Citação e Dedicatória .....	iii
Índice Geral.....	iv
Índice de Figuras e Tabelas.....	vi
Resumo .....	ix
Abstract .....	x
1 - Introdução e Objetivos.....	1
2 - Detectores por Emissão Atômica em Plasma de Hélio Induzido por Microondas .....	6
2.1 - Breve Histórico.. .....	6
2.2 - Mecanismos de Emissão Atômica em Plasma de Hélio.. .....	8
2.3 - Instrumentação e Operação de Sistemas CG-PIM .....	10
2.3.A - Linhas de Transferência .....	10
2.3.B - Alimentação de Hélio.....	11
2.3.C - Módulo de Geração de Plasma .....	13
2.3.D - Sistema Ótico.....	17
2.4 - Aplicações dos Sistemas CG-PIM .....	19
2.4.A - Fórmulas Mínimas e Curvas de Calibração Independentes de Composto .....	19
2.4.B - Contaminantes Orgânicos em Matrizes Ambientais.....	20
2.4.C - Especificação e Quantificação de Compostos Organometálicos.....	21
3 - Montagem, Interfaceamento e Caracterização do Funcionamento do Protótipo #1.....	23
3.1 - Blocos Funcionais do Protótipo #1 .....	23
3.1.A - Linha de Transferência e Pré-Aquecimento de He.....	23
3.1.B - Sistema de Geração de Plasma.....	24
3.1.C - Sistema Ótico.....	24
3.1.D - Condicionamento e Tratamento do Sinal Cromatográfico.....	24
3.2 - Resposta do Protótipo #1 na Linha de Emissão de Carbono.....	25
3.3 - Resposta do Protótipo #1 na Linha de Emissão de Oxigênio.....	26
3.4 - Resposta do Protótipo #1 nas Linhas de Emissão de Halogênios.....	32
3.5 - Resposta do Protótipo #1 na Linha de Emissão de Hidrogênio .....	34
3.6 - Desempenho do Protótipo #1: Considerações Finais .....	41
4 - Montagem, Interfaceamento e Teste Preliminares do Protótipo #2 .....	43
4.1 - Blocos Funcionais do Protótipo #2.....	43
4.1.A - Sistema de Geração de Plasma.....	43
4.1.B - Linha de Transferência e Pré-Aquecimento de He.....	43
4.1.C - Sistema Ótico.....	47
4.1.D - Condicionamento e Tratamento do Sinal Cromatográfico.....	47
4.2 - Avaliação do Conversor A/D e do Software de Controle e Coleta de Dados .....	48

4.2.A - Software de Coleta de Dados Cromatográficos .....	48
4.2.B - Avaliação do Conversor A/D .....	50
4.3 - Avaliações Preliminares do Protótipo #2 .....	52
4.3.A - Estabilidade dos Plasmas Gerados e Condições de Sintonia .....	52
4.3.B - Durabilidade das Celas de Detecção .....	52
4.3.C - Níveis de Ruído e Estabilidade da Linha de Base .....	53
4.3.D - Seletividade .....	53
4.3.E - Tolerância à Eluição de Grandes Quantidades de Material .....	56
5 - Resposta do Protótipo #2 na Linha de Emissão de Carbono .....	57
5.1 - Efeito da Potência de Operação e da Vazão de He sobre a Resposta .....	57
5.2 - Avaliação da Dependência do Sinal com Estrutura e Massa do Analito .....	67
5.3 - Limites de Detecção na Linha de Emissão de Carbono .....	75
6 - Resposta do Protótipo #2 nas Linha de Emissão de Halogênios: Cloro, Bromo e Flúor .....	78
6.1 - Caracterização da Linha de Emissão de Cloro .....	78
6.1.A - Efeito das Condições de Sintonia do Sistema sobre o Sinal na Linha de Cloro .....	78
6.1.B - Efeito da Vazão de Hélio e Potência de Operação sobre o Sinal na Linha de Cloro .....	82
6.1.C - Dependência entre Resposta para Cloro, Estrutura do Composto e Condições Operacionais .....	91
6.2 - Caracterização da Linha de Emissão de Bromo .....	97
6.3 - Caracterização da Linha de Emissão de Flúor .....	99
7 - Avaliação do Protótipo #2 para Análises de Trialometanos .....	104
7.1 - Avaliação das Curvas de Calibração Gerais .....	108
7.1.A - Comparação da Confiabilidade das Curvas Gerais com as Individuais .....	108
7.1.B - Estabelecimento da Equivalência das Curvas Gerais e Individuais para Interpolação .....	109
7.2 - Quantidades Mínimas Detectáveis e Limites de Detecção para THM. ....	110
8 - Conclusões e Perspectivas .....	112
Bibliografia Citada .....	116
Apêndice 1 .....	121
Apêndice 2 .....	134

# Índice de Figuras e Tabelas

Nota: Por conveniência de espaço, alguns dos títulos estão abreviados.

## FIGURAS:

1.1 - Sistema CG-PIM (esquemático) .....	4
2.1 - Artigos sobre CG-PIM entre 1980 e 1995 Agrupados por País de Origem .....	8
2.2 - Cavidade Beenaker $TM_{010}$ .....	14
2.3 - Cavidade "Enhanced Beenaker" .....	15
2.4 - Tocha de Fluxo Concêntrico .....	17
3.1 - Linha de Transferência e Pré-Aquecimento de He do Protótipo #1 .....	23
3.2 - Cromatograma na Linha de Carbono com o Protótipo #1 .....	26
3.3 - Cromatogramas nas Linhas de Carbono e Oxigênio com o Protótipo #1 .....	27
3.4 - Curvas de Calibração na Linha de Oxigênio com Cella de Detecção de Quartzo .....	28
3.5 - Curvas de Calibração na Linha de Oxigênio com Cella de Detecção de BN .....	29
3.6 - Cromatogramas na Linha de Oxigênio com Celas de Detecção de Quartzo e BN .....	29
3.7 - Cromatogramas na Linha de Cloro e Bromo com o Protótipo #1 .....	32
3.8 - Cromatograma na Linha de Sódio com o Protótipo #1 .....	33
3.9 - Cromatograma na Linha de Hidrogênio com o Protótipo #1 .....	35
3.10 - Curvas de Calibração P2 e EXP para $n-C_{10}H_{22}$ .....	38
3.11 - Expansão das Curvas de Calibração P2 e EXP para $n-C_{10}H_{22}$ .....	39
4.1 - Adaptador para Celas de Detecção do Protótipo #2... ..	44
4.2 - Linha de Transferência do Protótipo #2... ..	45
4.3 - Linha de Alimentação de Hélio do Protótipo #2 .....	46
4.4 - Circuito Elétrico para Aquecimento do Protótipo #2 .....	47
4.5 - Circuito de Pós-Amplificação de Sinal do Protótipo #2 .....	48
4.6 - Cromatograma na Linha de Emissão de Carbono com o Protótipo #2 .....	53
4.7 - Alturas Normalizadas de Picos na Linha de Cloro em Função da Vazão de He .....	55
4.8 - Alturas Normalizadas de Picos na Linha de Cloro em Função da Potência de Microondas .....	55
5.1 - Curvas de Calibração na Linha de Carbono .....	59
5.2 - Razões de Resposta para $n-C_{10}H_{22}$ em Função da Vazão de He ( $m_C$ entre 14 ng e 15 ng) ..	60
5.3 - Razões de Resposta para $n-C_{10}H_{22}$ em Função da Vazão de He ( $m_C$ entre 45 ng e 50 ng) ..	61
5.4 - Cromatograma na Linha de Carbono para a Série A de Testes .....	61
5.5 - Cromatograma na Linha de Carbono para a Série B de Testes .....	66
5.6 - Razões de Resposta Normalizadas para Ph em Função da Vazão de He .....	72
5.7 - Razões de Resposta Normalizadas para $n-C_{10}H_{22}$ em Função da Vazão de He .....	72
5.8 - Seções dos Cromatogramas da Série A mostrando Picos de Benzeno e n-Decano .....	74
5.9 - Limites de Detecção na Linha de Carbono em Função da Vazão de He .....	76
6.1 - Cromatogramas para Diversas Posições do Sintonizador Capacitivo .....	80
6.2 - Razões de Resposta na Linha de Cloro em Função da Vazão de He (Cela de Quartzo) .....	83

6.3 - Razões de Resposta na Linha de Cloro em Função da Vazão de He (Cela de Cerâmica) ...	83
6.4 - Limites de Detecção na Linha de Cloro em Função da Vazão de He (Cela de Quartzo) ....	85
6.5 - Limites de Detecção na Linha de Cloro em Função da Vazão de He (Cela de Cerâmica)...	85
6.6 - Seções de Cromatogramas na Linha de Cloro com Celas de Quartzo e Cerâmica .....	86
6.7 - Seletividades Molares Cl/C em Função da Vazão de He (Cela de Quartzo) ....	87
6.8 - Seletividades Molares Cl/C em Função da Vazão de He (Cela de Cerâmica) ..	88
6.9 - Cromatogramas na Linha de Cloro para Diversas Vazões de He (Cela de Quartzo).....	89
6.10 - Cromatogramas na Linha de Cloro para Diversas Vazões de He (Cela de Cerâmica) .....	89
6.11 - Cromatogramas na Linha de Bromo para Diversas Vazões de He.....	98
6.12 - Cromatogramas na Linha de Flúor para Diversas Vazões de He .	100
6.13 - Razões de Resposta na Linha de Flúor em Função da Vazão de He .....	101
6.14 - Seletividades Molares F/C em Função da Vazão de He .....	101
6.15 - Limites de Detecção na Linha de Flúor em Função da Vazão de He.....	102
7.1 - Cromatogramas da Mistura de THM nas Linhas de Carbono e Cloro.....	105
7.2 - Curvas de Calibração para THM na Linha de Carbono.....	106
7.3 - Curvas de Calibração para THM na Linha de Cloro... ..	107

### TABELAS:

2.1 - Energias de Excitação e Comprimentos de Ondas de Emissão de Não-Metais. ....	10
3.1 - Parâmetros de Regressão e Razões entre Fatores de Resposta na Linha de Oxigênio .....	28
3.2 - Diferenças entre Fatores de Resposta na Linha de Oxigênio (Cela de Quartzo).....	30
3.3 - Diferenças entre Fatores de Resposta na Linha de Oxigênio (Cela de Cerâmica) .....	30
3.4 - Limites de Detecção nas Linhas de Oxigênio e Carbono.....	31
3.5 - Seletividades Molares Cl/C e Br/C.....	34
3.6 - Coeficientes de Ajuste e Correlação para as curvas P2 e EXP.....	37
3.7 - Coeficientes de Student por Pares para as Diferenças entre as Equações P2 e EXP .....	37
3.8 - Coeficientes Médios de Correlação e Variações Absolutas Médias dos Interceptos .....	40
3.9 - Fatores de Resposta Extrapolados para Massa de Hidrogênio Zero e Razões C/H.....	41
4.1 - Erros nas Taxas de Coleta e Ganhos em Função da Taxa de Coleta.....	51
4.2 - Sinal Médio, Ruído e Relações Sinal / Ruído em Função da Taxa de Coleta ...	51
5.1 - Inclinações, Interceptos e Coeficientes de Correlação das Curvas na Linha de Carbono ....	59
5.2 - Razões de Resposta na Linha de Carbono para a Série A ( $m_C$ entre 14 ng e 15 ng).....	62
5.3 - Razões de Resposta na Linha de Carbono para a Série A ( $m_C$ entre 45 ng e 50 ng).....	63
5.4 - Razões de Resposta na Linha de Carbono para a Série B ( $m_C$ entre 14 ng e 15 ng).....	64
5.5 - Razões de Resposta na Linha de Carbono para a Série B ( $m_C$ entre 45 ng e 50 ng).....	65
5.6 - Razões de Resposta Normalizadas para a Série A ( $m_C$ entre 14 ng e 15 ng)....	68
5.7 - Razões de Resposta Normalizadas para a Série A ( $m_C$ entre 45 ng e 50 ng)....	69
5.8 - Razões de Resposta Normalizadas para a Série B ( $m_C$ entre 14 ng e 15 ng)....	70
5.9 - Razões de Resposta Normalizadas para a Série B ( $m_C$ entre 45 ng e 50 ng)....	71
5.10 - Limites de Detecção para a Série A em Função da Vazão de Hélio.....	76

6.1 - Razões de Resposta na Linha de Cloro em Função da Vazão de Hélio .....	82
6.2 - Limites de Detecção na Linha de Cloro em Função da Vazão de Hélio .....	84
6.3 - Seletividades Molares Cl/C em Função da Vazão de Hélio .....	87
6.4 - Valores da Literatura para Limites de Detecção e Seletividades na Linha de Cloro .....	90
6.5 - Razões de Resposta Normalizadas em Função da Vazão de He ( $P = 60 \text{ W}, m_{\text{Cl}} \approx 8 \text{ ng}$ ) ....	92
6.6 - Razões de Resposta Normalizadas em Função da Vazão de He ( $P = 100 \text{ W}, m_{\text{Cl}} \approx 8 \text{ ng}$ ) ..	92
6.7 - Razões de Resposta Normalizadas em Função da Vazão de He ( $P = 60 \text{ W}, m_{\text{Cl}} \approx 50 \text{ ng}$ ) ..	93
6.8 - Razões de Resposta Normalizadas em Função da Vazão de He ( $P = 100 \text{ W}, m_{\text{Cl}} \approx 50 \text{ ng}$ )	93
6.9 - Coeficientes de Ajuste à Equação 6.1 para $m_{\text{Cl}} \approx 50 \text{ ng}$ .....	95
6.10 - Coeficientes de Ajuste à Equação 6.1 para $m_{\text{Cl}} \approx 8 \text{ ng}$ .....	95
6.11 - Razões de Resposta, Seletividades F/C e Limites de Detecção na Linha de Flúor .....	100
6.12 - Valores da Literatura para Limites de Detecção e Seletividades na Linha de Flúor.....	103
7.1 - Parâmetros das Curvas de Calibração para THM na Linha de Carbono .....	108
7.2 - Parâmetros das Curvas de Calibração para THM na Linha de Cloro .....	108
7.3 - Médias e Intervalos de Confiabilidade dos Resíduos de Interpolação .....	109
7.4 - Quantidades Mínimas Detectáveis e Limites de Detecção dos THM na Linha de Carbono.	110
7.5 - Quantidades Mínimas Detectáveis e Limites de Detecção dos THM na Linha de Cloro.....	111

## **1- Introdução e Objetivos.**

Desde a sua introdução há cerca de quarenta anos a Cromatografia Gasosa tem sido renovada por aperfeiçoamentos metodológicos e instrumentais. Se por um lado o progresso na técnica muitas vezes acontece porque avanços em áreas correlatas proporcionam novas ferramentas (como, por exemplo, a disponibilidade de eletrônica baseada em componentes de estado sólido), na maior parte dos casos a renovação é fruto da necessidade. O tipo e quantidade de informações demandadas do analista químico são cada vez mais complexas, o que resulta na busca de técnicas analíticas mais sensíveis e que permitam o conhecimento da composição de uma amostra com um mínimo de tempo e trabalho dispendidos. Exemplos típicos da mudança de perfil das exigências são as análises de natureza ambiental: além de, ano a ano, crescer quase exponencialmente o número de substâncias que se necessita identificar e quantificar em matrizes diversas, os níveis de contaminação a serem monitorados também diminuem no mesmo ritmo. Num âmbito mais geral, enquanto para muitos químicos analíticos das décadas de 60 e 70 a palavra "traço" estava associada a valores da ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$ , hoje este termo via de regra se refere a  $\mu\text{g.L}^{-1}$  - sendo que a transição para  $\text{ng.L}^{-1}$  está em curso.

Um dos reflexos desse quadro sobre a Cromatografia Gasosa foi nos conceitos de detecção. Naturalmente, uma das consequências das necessidades descritas acima foi a busca de detectores sucessivamente mais sensíveis. Além da determinação de quantidades pequenas de substâncias, a busca de sistemas cromatográficos que forneçam informações qualitativas sobre os materiais analisados também tem exercido influência sobre as pesquisas na área. Por si só, a Cromatografia Gasosa não é uma técnica qualitativa; os únicos recursos de identificação que ela provê baseiam-se nos tempos de retenção dos eluatos (índices de Kováts e modificações<sup>1</sup>), que têm emprego limitado. Os detectores cromatográficos de uso mais difundido, como o Detector por Ionização em Chama e o Detector por Condutividade Térmica não têm utilidade como ferramenta para identificação analítica. Uma alternativa seria o módulo de detecção do sistema cromatográfico simultaneamente identificar e quantificar os constituintes sendo eluidos. Os chamados detectores seletivos, que geram sinal apenas para substâncias que apresentem uma determinada propriedade, são um passo nesse sentido. Um exemplo de detector seletivo é o Detector por Captura de Elétrons: ele têm elevada sensibilidade para compostos eletrofílicos, especialmente halogenados. Entretanto, sistemas de detecção que respondam apenas a substâncias que contenham determinado elemento químico, ou grupo funcional, em sua estrutura - detectores

específicos - seriam uma solução próxima da ideal para as deficiências qualitativas da Cromatografia Gasosa.

Os detectores específicos podem ser classificados em dois grandes grupos <sup>2</sup>:

- detectores específicos por molécula, cuja resposta pode fornecer informação sobre a estrutura das substâncias eluidas (Detector por Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, Detector Espectrométrico de Massas);
- detectores elemento-específicos, os quais só apresentam sinal para eluatos com determinado elemento químico em sua estrutura: Detector de Nitrogênio-Fósforo e Detector Eletrolítico Hall, dentre outros.

Na categoria dos detectores elemento-específicos, aqueles baseados em Espectroscopia de Emissão merecem um destaque especial: espectros de emissão são uma fonte altamente confiável de informação acerca da composição elementar de uma substância. O tipo mais antigo de detector de emissão é o Detector Fotométrico de Chama; neste detector o material eluido da coluna cromatográfica é queimado em uma chama, e o sinal cromatográfico é gerado pela monitoração da radiação emitida. Entretanto, esta radiação consiste basicamente de uma sobreposição de bandas largas de emissões moleculares, o que limita consideravelmente suas aplicações <sup>3</sup>. Mais importantes são os detectores de emissão atômica em plasma, pois a energia disponível nos plasmas possibilita grande eficiência de fragmentação dos analitos e geração de espectros de emissão <sup>4</sup>.

O sistema de geração de plasma mais usado em Espectroscopia de uma forma geral é o chamado Plasma Indutivamente Acoplado (ICP = *inductively coupled plasma*). O plasma é gerado em um fluxo de argônio passando através de um tubo de material dielétrico envolvido por uma bobina de cobre. Passando-se corrente elétrica alternada com frequências de 27 GHz ou 41 GHz pela bobina, produz-se um campo elétrico no interior do tubo, o qual induz e mantém um plasma. Um dispositivo similar é o Plasma de Corrente Contínua (DCP = *direct current plasma*), no qual o plasma é gerado por uma descarga de baixa voltagem e alta corrente (até 35 A) em um fluxo de argônio <sup>4</sup>. Ainda que estes sistemas sejam potencialmente bastante úteis para detecção em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, já que os plasmas gerados conseguem se manter mesmo com a introdução de grandes quantidades de material, eles apresentam dois inconvenientes:

- Potência de Operação Alta. Sistemas de ICP trabalham tipicamente com potências da ordem de 1 a 5 kW; sistemas de DCP, em torno de 500 W. Estas potências altas tornam a sua operação bastante complexa <sup>4</sup>.
- Baixa Energia do Plasma de Argônio. A energia dos plasmas de argônio é insuficiente para excitar e, portanto, provocar emissão atômica - em elementos como cloro, bromo, nitrogênio e oxigênio <sup>3</sup>. Entretanto, estes elementos são constituintes da maior parte das substâncias de interesse em Cromatografia Gasosa.

Os plasmas de hélio mantidos e sustidos por microondas possibilitam contornar os problemas acima relacionados para o ICP e DCP. Primeiramente, o plasma de hélio é suficientemente energético para que possam se observar emissões atômicas de não metais como os listados acima. Além disso, por uso de microondas, plasmas estáveis a pressão atmosférica podem ser sustidos com potências entre 50 W e 150 W <sup>4</sup>, o que simplifica consideravelmente o instrumental necessário e a sua operação.

Num Detector por Emissão Atômica em Plasma de Hélio Induzido por Microondas para Cromatografia Gasosa (CG-PIM), o plasma é gerado de um tubo de material dielétrico (usualmente quartzo) e pelo qual passa um fluxo constante de hélio. Este tubo, que é a cela de detecção, é montado no interior de uma cavidade ressonante conectada à uma fonte de microondas (normalmente com frequência de 2,45 GHz). A cavidade ressonante focaliza a energia gerada pela fonte para gerar e confinar o plasma no interior da cela de detecção. O material eluído é introduzido na cela de detecção misturado ao hélio de alimentação do plasma. Ao entrar na pluma de plasma, os eluatos são decompostos em fragmentos. Devido à alta temperatura do meio, os fragmentos são excitados eletronicamente e, ao retornarem aos seus estados fundamentais, emitem radiação em comprimentos de ondas bem definidos <sup>4</sup>. A luz emitida é medida por um sistema consistindo, nos arranjos conhecidos como monocal, por uma fotomultiplicadora acoplada a um monocromador. Um esquema típico de um sistema CG-PIM é mostrado na Figura 1.1.

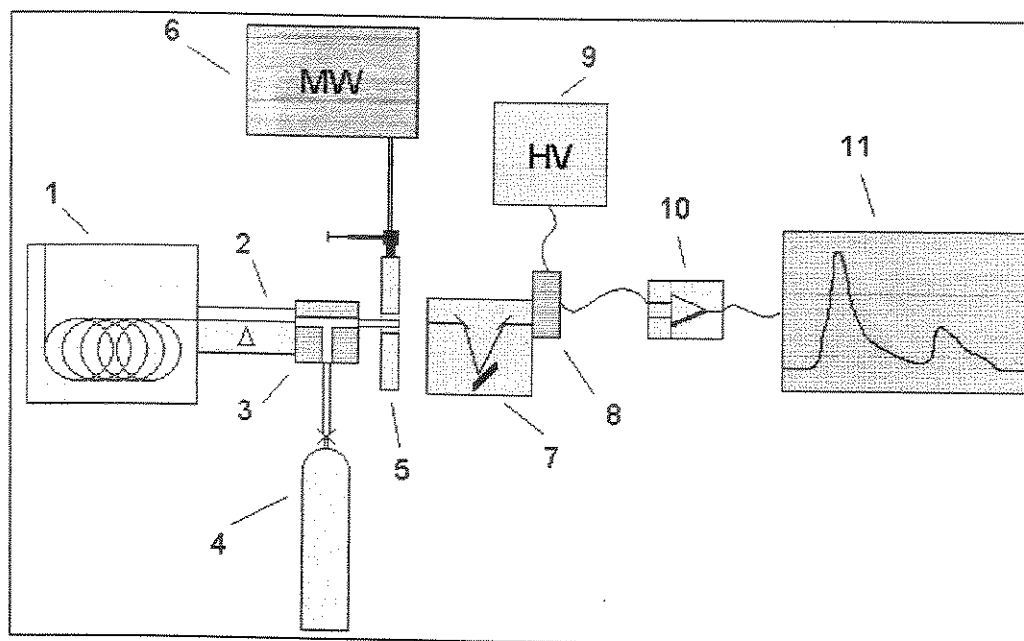


Figura 1.1 - Sistema CG-PIM (esquemático):

- |   |  |
|---|--|
| 1 - Cromatógrafo Gasoso                   | 7 - Monocromador                                       |
| 2 - Linha de Transferência                | 8 - Fotomultiplicadora (FX)                            |
| 3 - Acoplamento coluna / cela de detecção | 9 - Alta Tensão para FX                                |
| 4 - Alimentação de He                     | 10 - Amplificação de Sinal e Casamento de Impedâncias. |
| 5 - Cavidade Ressonante                   | 11 - Digitalização e Registro de Sinal                 |
| 6 - Fonte de Microondas                   |  |

Um sistema CG-PIM como o esquematizado na Figura 1.1 é dito monocanal porque para cada corrida cromatográfica é monitorado um comprimento de ondas, correspondente a um determinado elemento químico. Portanto, em princípio, no cromatograma são registrados apenas picos dos compostos contendo este elemento. Também existem sistemas policanal, onde várias fotomultiplicadoras monitoram independentemente diversos comprimentos de onda, conseqüentemente gerando um mesmo número de cromatogramas elemento-seletivos e simultâneos. Outro equipamento é o multicanal, onde as fotomultiplicadoras são substituídas por um arranjo de diodos ou um CCD (*charged coupled device*) acoplado a um cromador. Nesses equipamentos são coletados espectros de emissão na faixa espectral definida pelo conjunto arranjo de diodos - CCD / cromador, permitindo a geração de cromatogramas tridimensionais do tipo sinal x comprimento de ondas x tempo.

Os sistemas CG-PIM são uma alternativa bastante atraente e poderosa para a solução de muitos problemas analíticos relevantes. O único modelo comercial existente no mercado é de lançamento recente <sup>5 6</sup> e tem um custo bastante elevado. Além disso, pelas suas características operacionais ele é um equipamento típico para aplicações de rotina.

A alternativa de desenvolver sistemas CG-PIM é viável e extremamente interessante para propósitos de pesquisa, o que levou à seguinte proposta de trabalho:

***1 - Montar, a partir de componentes disponíveis no mercado e de desenvolvimento próprio, um Detector por Emissão Atômica em Plasma de Hélio induzido por Microondas Monocanal, e interfaceá-lo a um cromatógrafo gasoso.***

***2 - Determinar as características analíticas do sistema montado na monitoração das raias de emissão atômicas dos elementos químicos de interesse em Cromatografia Gasosa, particularmente carbono e halogênios.***

***3 - Demonstrar a aplicabilidade analítica do sistema montado.***

Para cumprir os objetivos acima, foram montados dois protótipos CG-PIM, ambos esquematicamente similares ao descrito pela Figura 1.1. O comportamento do Protótipo #1 foi muito deficiente e baseado na experiência adquirida em seu desenvolvimento pode-se montar o Protótipo #2, com resultados bastante satisfatórios. O Protótipo #1 e os testes realizados com ele são discutidos no Capítulo 3 deste trabalho e a montagem e os testes iniciais do Protótipo #2, no Capítulo 4. Nos Capítulos 5 e 6 estão registrados os ensaios que delinearão o comportamento do Protótipo #2 para coletar cromatogramas elemento-seletivos nas raias de emissão de carbono, cloro, bromo e flúor. O uso potencial deste protótipo em aplicações analíticas de rotina está demonstrado no Capítulo 7, que descreve a construção de curvas analíticas elemento-seletivas para triálometanos. Uma breve revisão bibliográfica sobre sistemas CG-PIM é feita no Capítulo 2.

## ***2 - Detectores por Emissão Atômica em Plasma de Hélio Induzido por Microondas.***

### **2.1 - Breve Histórico.**

O primeiro sistema de detecção para cromatografia gasosa por emissão atômica em plasma de gás inerte induzido por microondas foi apresentado por McCormack, Tong e Cooke em 1965 <sup>7</sup>. Estes autores testaram sistemas de geração de plasma de argônio a pressão atmosférica e de hélio a baixa pressão em raios de emissão de carbono, iodo, fósforo, cloro e flúor. Simultaneamente foi publicada a primeira aplicação analítica desse sistema <sup>8</sup> para inseticidas organofosforados (Diazinon, Dimetoato, Disyston, Ethion, Paration e Ronnel) em matrizes biológicas, tendo sido reportadas sensibilidades da mesma ordem de grandeza que as dos detectores por captura de eletrons disponíveis na época. Nestes trabalhos ficou clara a potencialidade do detector. Ainda que os autores apontassem vantagens no uso de plasma de hélio como fonte de emissão, a maior parte dos resultados descritos nessas publicações foram obtidos com plasma de argônio. Os dispositivos de geração de plasma induzido por microondas da época somente permitiam o emprego de plasmas de hélio em pressões reduzidas, o que não acontecia com o argônio. Ainda que fosse possível sustentar um plasma de hélio a pressões maiores que 50 torr, ocorria rápida degeneração das celas de descarga <sup>9</sup>. Além disso, o instrumental para operação com sistemas de plasma a pressão reduzida é complexo. Os sistemas operados a baixa pressão apresentavam uma dificuldade adicional: a observação da luz emitida do plasma devia ser feita transversalmente às paredes das celas de descarga, o que era bastante problemático. Além de limitar os materiais passíveis de serem usados na construção das celas de descarga - que deveria ser transparente - a deposição de corpos carbonáceos e desvitrificação das paredes das celas durante a operação dos sistemas alterava a sua transparência, determinando uma má reprodutibilidade das medidas. Mesmo com estas limitações, um número crescente de trabalhos com equipamentos com plasmas de hélio a pressão reduzida ou com plasmas de argônio foram publicados até o começo da década de setenta <sup>10 11 12 13 14</sup>.

Em 1976, foi introduzida por C. Beenaker <sup>15</sup> uma cavidade ressonante que sustinha plasmas de hélio estáveis sob pressão atmosférica. Com esse dispositivo, hoje conhecido como cavidade Beenaker TM<sub>010</sub>, era possível manter plasmas com vazões de hélio entre 30 mL.min<sup>-1</sup> e 500 mL.min<sup>-1</sup> e potências de microondas bastante baixas - a partir de 20 W. Ao contrário dos sistemas a pressão reduzida, a monitoração

da emissão do plasma podia ser realizada axialmente em relação à cela de detecção. O plasma gerado nestas cavidades possibilitava detecção seletiva por emissão atômica de elementos como C, H, Cl, Br, I e S<sup>16</sup>, com sensibilidades entre dez e cem vezes melhores que aquelas conseguidas com plasmas de hélio a baixa pressão. Em menos de dois anos, surgiu a primeira aplicação da cavidade Beenaker TM<sub>010</sub> em um sistema CG-PIM, por Quimby, Uden e Barnes<sup>17</sup>. A partir daí, o uso do plasma de hélio a pressão atmosférica tornou-se comum nos sistemas CG-PIM, muito frequentemente com o uso da cavidade Beenaker ou de suas modificações<sup>18</sup>.

Eliminada a necessidade de geração do plasma a baixa pressão, ainda restava um inconveniente sério: a limitada capacidade de processamento de amostra dos plasmas de hélio. A baixa capacidade de transferência de energia desses plasmas limita a quantidade de material que pode ser introduzida diretamente neles em cerca de 1 µg<sup>19</sup>, ocorrendo deposição carbonácea severa sobre as paredes da cela de descarga ou mesmo extinção do plasma com massas maiores de amostra. Por esta razão, o uso do plasma de hélio em sistemas cromatográficos com colunas empacotadas não é simples: os volumes de amostra tipicamente injetados nestas colunas são da ordem de µL, e a eluição do solvente destas soluções excede em muito o limite máximo tolerável pelo plasma de hélio. O interfacemento do detector ao cromatógrafo deve ser feito com dispositivos que desviassem o pico do solvente do plasma<sup>20 21</sup>. Na segunda metade da década de setenta o uso de colunas cromatográficas capilares começava a se tornar comum; como as quantidades de amostra introduzidas nestas colunas são menores que em colunas empacotadas, o seu uso minimiza ou elimina os problemas decorrentes da baixa capacidade de processamento de material dos plasmas de hélio. Assim, em 1981 Estes, Uden e Barnes apresentaram um protótipo CG-PIM com colunas capilares<sup>19</sup>.

Após a introdução do uso de colunas capilares, o maior avanço iria ocorrer no início da década de noventa. Exceto pelo CG-PIM policanal MPG-850 (Applied Chromatographic Systems, Luton, Reino Unido), todos os equipamentos existentes eram protótipos de laboratório. Em 1990, a Hewlett-Packard Co. (Avondale, PA, USA) lançou o *Atomic Emission Detector HP-5921A*<sup>5 6</sup>. O HP-5921A é um sistema CG-PIM multicanal: a emissão do plasma é monitorada por um arranjo de diodos de 211 elementos, e o sinal cromatográfico nas raías de emissão elementares gerado a partir dos espectros de emissão coletados. Outra peculiaridade do sistema é a cavidade usada, denominada pelos projetistas de "cavidade reentrante", cujo projeto deriva da

Beenaker TM<sub>010</sub>. O detector é totalmente controlado por microcomputador, sendo próprio para aplicações de rotina e de custo relativamente elevado.

Atualmente diversos grupos de pesquisa no mundo se dedicam a trabalhos de desenvolvimento com CG-PIM. A difusão da pesquisa em sistemas CG-PIM pode ser avaliada pela Figura 2.1. Para sua construção, foi pesquisada a bibliografia entre 1980 e 1995, tendo sido encontrados localizados 291 artigos relacionados ao tema. Nesta figura, o número de publicações na área é listado por país de origem.

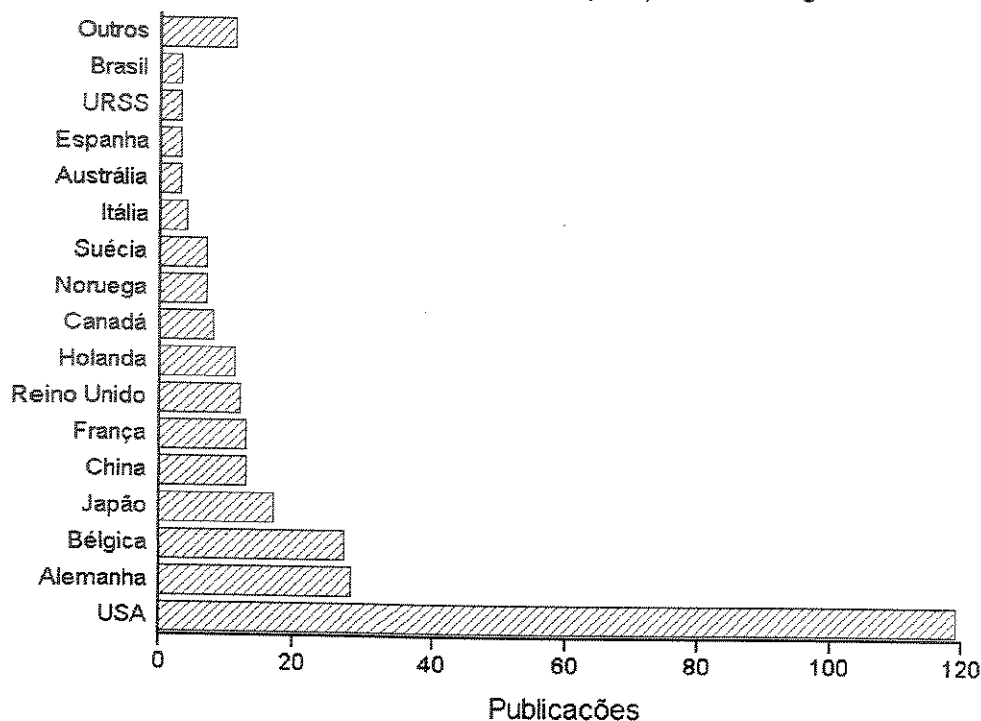


Figura 2.1 - Artigos sobre desenvolvimento ou aplicações de sistemas CG-PIM publicados entre 1980 e 1995 e agrupados por país de origem.

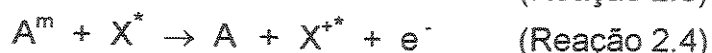
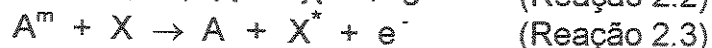
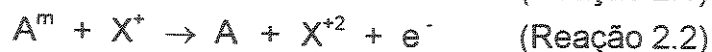
Deve-se observar que grande parte desse material apareceu na literatura a partir de 1992 e foi originado majoritariamente de usuários do sistema comercial HP-5921A. Via de regra, estes trabalhos não se referem a desenvolvimentos sobre os CG-PIM e sim a aplicações do aparelho comercial.

## 2.2 - Mecanismos de Emissão Atômica em Plasma de Hélio.

A aplicação, em condições adequadas, de uma descarga elétrica em um gás causa a sua ionização e cria um meio condutor de eletricidade. O plasma formado é um meio confinado contendo íons e átomos em diversos estados de excitação eletrônica, assim como elétrons livres. Em presença de um campo elétrico oscilante, esses elétrons são acelerados, experimentando colisões elásticas e inelásticas com as outras

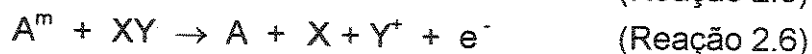
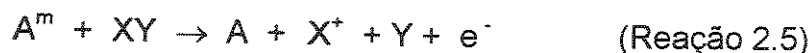
espécies. As colisões transferem energia para essas espécies e respondem por processos em cadeia que introduzem mais íons e átomos em estados metaestáveis no meio <sup>2</sup>.

Diversas reações químicas podem ocorrer num plasma. Sendo  $A$  um átomo do gás do suporte do plasma e  $X$  um outro átomo introduzido no meio, algumas dessas reações são:



Nelas,  $m$  denota um estado metaestável e  $*$  um estado excitado. As Reações 2.1 e 2.2 são conhecidas como reações de Penning. Elas somente ocorrem se a energia da partícula metaestável  $A^m$  for maior que o primeiro ou segundo potenciais de ionização do elemento  $X$ . Da mesma forma, a excitação de  $X$  ou  $X^+$  por  $A^m$  (Reação 2.3) só ocorre se a energia desta última for maior que as energia de excitação eletrônica dessas espécies <sup>22</sup>. As formas excitadas  $X^*$  e  $X^{+*}$ , ao retornarem aos seus estados fundamentais emitem radiação em comprimentos de onda característicos. O sinal analítico dos CG-PIM é gerado monitorando a radiação emitida por estas espécies excitadas, neutras e iônicas, em sua maior parte originadas pelas Reações 2.1 a 2.4. Outras reações, envolvendo colisões com elétrons livres e outras espécies, têm um papel menos significativo <sup>2</sup>.

Os átomos que tomam parte nas reações descritas acima provêm da fragmentação pelo plasma dos analitos eluidos da coluna cromatográfica. Os processos que levam à esta fragmentação são similares às reações de excitação e ionização; por exemplo <sup>2</sup>:



onde  $XY$  é uma representação genérica de um eluato.

Num plasma de hélio, as principais espécies metaestáveis presentes são  $\text{He}^m$ ,  $\text{He}_2^m$  e  $\text{He}_2^{+m}$ ; as suas energias são, respectivamente, 19,73 eV ( $\text{He}^m$ ), 13,1 eV a 15,9 eV ( $\text{He}_2^m$ ) e 18,3 eV a 20,5 eV ( $\text{He}_2^{+m}$ ). A Tabela 2.1 abaixo relaciona as energias de excitação de alguns átomos e íons não-metálicos de interesse em Cromatografia Gasosa e os correspondentes comprimentos de onda de emissão <sup>22</sup>.

Tabela 2.1 - Energias de excitação  $E_{exc}$ , em eV e comprimentos de onda de emissão  $\lambda$ , em nm, de estados excitados de algumas espécies atômicas não-metálicas.

Espécie	$E_{exc}$	$\lambda$
H	12,09	656,3
H	12,75	486,1
C <sup>+</sup>	7,68	247,9
C <sup>+</sup>	7,68	193,1
N <sup>+</sup>	11,99	746,8
O <sup>+</sup>	10,74	777,2
F <sup>+</sup>	14,50	685,6
P <sup>+</sup>	7,18	253,6
P <sup>+2</sup>	15,44	458,8
S <sup>+</sup>	6,50	190,0
S <sup>+2</sup>	15,88	545,4
Cl <sup>+2</sup>	15,89	479,5
Cl <sup>+2</sup>	15,88	481,0
Br <sup>+2</sup>	14,28	470,5

A leitura desta tabela indica que os átomos e moléculas metaestáveis presentes do plasma de hélio têm energia suficiente para excitar átomos e íons não-metálicos provenientes da fragmentação dos analitos eluidos em sistemas CG-PIM. O mesmo não ocorreria, por exemplo, num plasma de argônio: a energia do seu principal estado metaestável é 11,5 eV, insuficiente para a excitação da maioria das espécies relacionadas na Tabela 2.1. O aumento de pressão do gás também aumenta o número de átomos e moléculas metaestáveis no plasma e conseqüentemente torna mais prováveis as reações de fragmentação, ionização e excitação. Assim, é justificável a maior sensibilidade de sistemas CG-PIM a pressão atmosférica, em relação aos correspondente sistemas operando em pressão reduzida <sup>2</sup>. Esta discussão representa um quadro bastante simplificado da química de plasmas. Um tratamento mais aprofundado deste tópico está além dos propósitos deste trabalho <sup>23 24</sup>.

### 2.3 - Instrumentação e Operação de Sistemas CG-PIM.

A configuração da maioria dos CG-PIM descritos na literatura é similar ao esquema básico apresentado na Figura 1.1 (p.4). Nos itens a seguir, serão discutidas algumas características instrumentais e operacionais desses equipamentos.

#### 2.3.A - Linha de Transferência.

A linha de transferência é o bloco de um sistema CG-PIM responsável pelo interfaceamento entre o cromatógrafo gasoso e o conjunto responsável pela geração do plasma (cela de detecção, cavidade ressonante, sintonizador, cabo coaxial e fonte

de microondas). A sua função é fornecer um ambiente aquecido para evitar condensação dos eluatos na porção da coluna cromatográfica situada entre a parede do forno do cromatógrafo e o sistema de geração de plasma <sup>18</sup>. Nos sistemas com coluna cromatográfica capilar, muitas vezes ela consiste simplesmente em um tubo de aço <sup>19</sup> aquecido eletricamente; a seção da coluna entre o cromatógrafo e a cela de detecção passa por dentro deste tubo.

Especialmente em cromatógrafos equipados com colunas empacotadas, a interface entre o cromatógrafo e o detector possui dispositivos para desviar a passagem do pico do solvente pelo detector, para evitar os problemas associados à introdução de grandes quantidades de material no plasma. Um esquema de purga do pico de solvente consiste em adaptar à linha de gases válvulas solenóides para operação em alta temperatura <sup>19 25</sup>. Quando da eluição do pico do solvente, estas válvulas são acionadas e desviam o material eluido da coluna para fora do fluxo de hélio que alimenta o plasma. Uma sistemática alternativa é a inversão do sentido do fluxo de hélio passando pela cela de detecção <sup>6 26</sup>. Imediatamente antes da eluição do solvente, o sentido desse fluxo é invertido: o gás passa a entrar na cela de detecção pela sua extremidade frontal, evitando que o material oriundo da coluna atinja o plasma.

### 2.3.B - Alimentação de Hélio.

A linha de alimentação de um CG-PIM deve prover uma vazão contínua e controlada deste gás. É imprescindível o controle confiável e reproduzível de vazão, já que o sinal é altamente dependente deste parâmetro <sup>2</sup>. O efeito da vazão sobre o sinal varia com a raia de emissão elementar monitorada e das características de cada protótipo em particular. Estes *et al* <sup>19</sup> encontraram dois padrões no comportamento geral do sinal de um elemento químico no CG-PIM por eles testados. Para Hg e a maioria dos não-metais o sinal aumenta suavemente com a vazão e atinge um máximo; com um aumento adicional da vazão o sinal diminui bruscamente. Em outro grupo de elementos (V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Si, Ge, As, P e B), para qualquer vazão de hélio diferente daquela que maximiza o sinal a resposta diminui rapidamente. De um modo geral, no protótipo por eles testado as vazões ótimas para o primeiro grupo estavam na faixa de 40 mL.min<sup>-1</sup> a 150 mL.min<sup>-1</sup> e para o segundo grupo, entre 150 mL.min<sup>-1</sup> e 800 mL.min<sup>-1</sup>.

A mistura de dopantes no hélio pode melhorar o desempenho dos CG-PIM. A adição de pequenas quantidades de oxigênio elimina a formação de depósitos

carbonáceos causados por atomização incompleta dos analitos nas paredes da cela de detecção. Existe a recomendação que a sua concentração não passe de 2,5 % v/v <sup>27</sup>. Foi determinado que a presença deste gás melhora a sensibilidade na monitoração de raias de emissão de C, H, Cl e Br <sup>6</sup>. A dopagem também pode ser feita para provocar deliberadamente depósitos carbonáceos. Por exemplo, a mistura de metano e hidrogênio no hélio melhora a determinação de compostos organofluorados <sup>28</sup>, porque o filme de carbono formado pelos dopantes minimiza o ataque do flúor às paredes da cela de detecção. Em outros estudos é indicado o uso de uma mistura de oxigênio e hidrogênio como dopante em análises de organofluorados <sup>29</sup>. Elementos como o fósforo e o boro têm sua monitoração prejudicada pela formação de óxidos refratários sobre as paredes da cela de detecção, o que pode ser evitado pela adição de hidrogênio ao hélio de suporte do plasma <sup>19</sup>. No caso do boro, um trabalho mais recente <sup>30</sup> alega o contrário: a dopagem para determinação de organoborados deve ser feita com oxigênio. No caso de compostos organometálicos, como regra é feita dopagem do hélio com hidrogênio ou oxigênio, dependendo do metal envolvido <sup>31</sup>. No caso compostos organoestânicos, reporta-se aumento significativo na intensidade do sinal de emissão do Sn por adição de SF<sub>6</sub> em concentrações de até 0,06 % v/v ao gás de suporte do plasma <sup>32</sup>.

Se, por um lado, a adição de dopantes pode melhorar as características operacionais em muitas raias de emissão elementares, algumas impurezas presentes no hélio têm efeito prejudicial. A recomendação geral é de que tanto o hélio empregado, como os dopantes, sejam de alta pureza <sup>2</sup> que suas linhas de alimentação contendam "traps" para eliminação de traços de umidade e hidrocarbonetos. Por problemas relacionados à pureza do hélio, o uso analítico das raias de emissão de nitrogênio e oxigênio é extremamente problemático: ar atmosférico frequentemente penetra na alimentação de He por difusão em conexões <sup>33</sup> ou através da extremidade da cela de detecção, causando um aumento do sinal de fundo nas raias desses elementos, com perda da sensibilidade e seletividade. Para monitoração de compostos oxigenados e nitrogenados, a montagem dos protótipos deve ser feita com precauções adicionais no que se refere à alimentação de hélio ("traps" de baixa temperatura e de remoção química de O<sub>2</sub> na linha de gás e uso cuidadoso de conexões de boa qualidade) <sup>34</sup>. Nas raias de emissão de flúor e cloro, concentrações de nitrogênio no hélio acima de 0,005 % v/v (para F) e 0,05 % (para Cl) causam um decréscimo no sinal da ordem de 10<sup>3</sup> vezes <sup>35</sup>. Outro efeito notável de impurezas é reportado em determinações de organodeuterados: a emissão de fundo causada pela presença de umidade e hidrogênio limita a sensibilidade e a seletividade em determinações deste isótopo <sup>36</sup>.

### 2.3.C - Módulo de Geração de Plasma.

O módulo de geração de plasma de um sistema CG-PIM é constituído pela cela de detecção, cavidade ressonante, sintonizador, cabo coaxial e fonte de microondas. Em termos simplificados, a cavidade ressonante transfere a energia gerada pela fonte de microondas ao hélio que flui pela cela de descarga. A aplicação de uma descarga elétrica no gás inicia a formação do plasma no interior da cela <sup>2</sup>, que é sustido e confinado pelo invólucro eletromagnético. Estes componentes constituem o coração de um protótipo CG-PIM e seus projetos e características operacionais são frequentemente discutidos na literatura.

As fontes de microondas usadas em sistemas CG-PIM operam quase sempre a 2,45 GHz <sup>3</sup>. Esta frequência é usada tanto pelo baixo custo das válvulas geradoras de microondas - magnetrons (já que estas são produzidas em grande escala para equipamentos de diatermia médica e fornos domésticos <sup>23</sup>), como por exigências legais (minimização de interferência em telecomunicações). É essencial que as fontes tenham potência de saída ajustável, já que o sinal do detector depende fortemente deste parâmetro. O efeito da variação na potência sobre uma raia de emissão elementar é imprevisível e deve ser empiricamente determinado para cada protótipo em particular <sup>2</sup>, raramente sendo sugeridas potências maiores que 200 W. Estes *et alii* determinaram as potências de operação que maximizavam relações sinal / ruído para um número extenso de raias de emissão, encontrando valores desde 40 W (para Fe) até 75 W (para Cl e Pb). Existem poucas referências a CG-PIM empregando fontes de microondas diferentes do padrão de 2,45 GHz e potência de saída manualmente ajustável.

Quanto à cavidade ressonante, sua função é transferir a potência gerada pela fonte de microondas de forma eficiente para o gás gerador do plasma. Em geral, uma cavidade é um recipiente cilíndrico ou retangular, que é conectado à fonte de microondas por um cabo condutor coaxial. As dimensões da cavidade devem ser tais que, ao ser aplicada potência de microondas, crie-se uma onda eletromagnética estacionária (ressonante) no interior do dispositivo e que o campo elétrico ou magnético (dependendo do tipo de cavidade) seja maximizado no interior da cela de detecção. Para que ocorra essa ressonância a impedância elétrica da cavidade deve ser igual à do conjunto fonte de microondas / cabo coaxial <sup>23</sup>; o acoplamento fino da impedância entre estes componentes é realizado com o uso de sintonizadores adaptados à cavidade. Quando o ajuste de impedância entre os componentes é

perfeito, diz-se que o sistema está sintonizado; nestas condições, toda a potência aplicada pela fonte é consumida pelo plasma formado. Quando a sintonia não é perfeita, parte da energia gerada pela fonte de microondas é perdida, sendo refletida pela cavidade de volta à fonte de microondas <sup>23</sup>.

Como já mencionado, a cavidade mais empregada é a chamada Beenaker  $TM_{010}$ . O esquema de uma destas cavidades é mostrado na Figura 2.2 <sup>3</sup>.

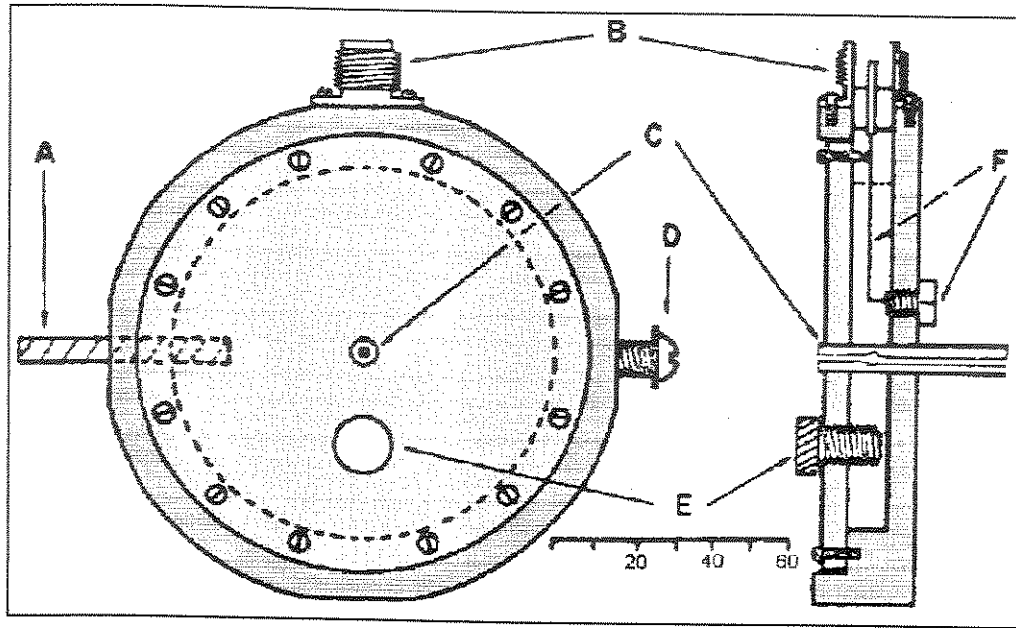


Figura 2.2 - Cavidade Beenaker  $TM_{010}$ . A e E: elementos de sintonia; B = conexão para cabo coaxial; C = cela de detecção; D = parafuso de fixação da cavidade e F = "loop" de acoplamento e parafuso para sua fixação. Dimensões em mm.

A energia transportada da fonte de microondas pelo cabo coaxial conectado em (B) é acoplada à cavidade através do "loop" metálico (F) - um fio de cobre soldado à parede interna da cavidade. Cria-se uma onda eletromagnética estacionária no interior da cavidade que maximiza o campo elétrico no seu centro, onde se encontra a cela de detecção. Existem dois elementos sintonizadores. O sintonizador (A) é uma barra de quartz, que pode ser introduzida em profundidades variáveis no interior da cavidade. O elemento (E) é um parafuso adaptado na tampa da cavidade. O ajuste da impedância dessa cavidade é feito alterando-se a profundidade de inserção da barra de quartz e/ou do parafuso de sintonia. Um terceiro elemento sintonizador ("stubstretcher") deve ser introduzido entre a fonte de microondas e a cavidade, para complementar o ajuste de impedância <sup>15</sup>. A sintonia destas cavidades, além de minimizar a potência refletida, também minimiza o ruído imposto sobre o sinal <sup>37</sup>.

Existem algumas modificações da cavidade Beenaker  $TM_{010}$  descritas. A "cavidade reentrante" usada no aparelho comercial HP-5921A é uma delas <sup>5</sup>. Outra versão aperfeiçoada da cavidade Beenaker  $TM_{010}$  original é conhecida como "Enhanced Beenaker Cavity" (EBC) e está esquematizada na Figura 2.3 <sup>38</sup>.

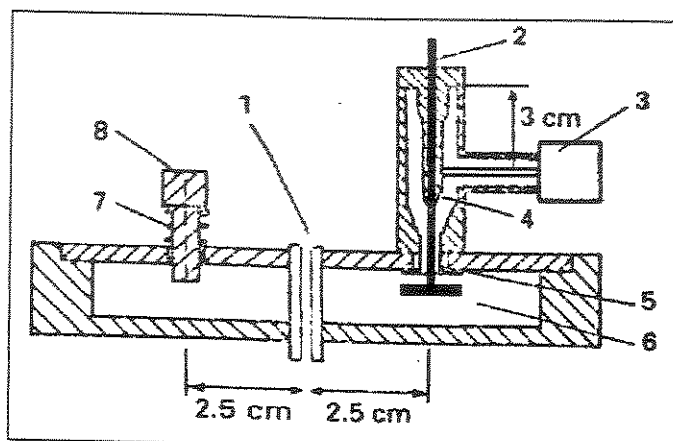


Figura 2.3 - Cavidade "Enhanced Beenaker". 1 - Cella de Detecção; 2 - Parafuso de Regulação da Antena; 3 - Conector para Cabo Coaxial; 4 - Contacto Elétrico; 5 - Isolante; 6 - Disco da Antena; 7 - Mola e 8 - Parafuso de Sintonia.

Enquanto na cavidade Beenaker convencional a transferência de energia da fonte de microondas é feita através do "loop" de acoplamento, na EBC esta função é realizada pelo dispositivo denominado antena, que também age como sintonizador. Esta antena é um disco de alumínio anodizado (6) preso a um parafuso (2); girando o parafuso, altera-se a distância entre o disco e o fundo da cavidade, o que modifica a impedância do sistema. O ajuste de sintonia é mais fácil que o da cavidade Beenaker convencional, não sendo necessário um sintonizador "stubtrecher". A EBC possibilita plasmas mais estáveis que o modelo convencional <sup>38</sup>.

Além das cavidades Beenaker, outros modelos de cavidades e componentes correlatos têm sido propostos. Um desses componentes é o chamado "surfatron". Tecnicamente, o surfatron não é uma cavidade, e sim um gerador de ondas superficiais: ele cria uma onda eletromagnética superficial e simétrica próxima às paredes da cela de detecção <sup>23</sup>. Em relação às cavidades Beenaker, reporta-se que o surfatron permite sintonia mais fácil e estável <sup>39</sup>. Detecções de massas da ordem de centenas de picogramas de pesticidas organosulfurados foram reportadas num protótipo CG-PIM de pressão reduzida, onde o plasma era gerado com um surfatron adaptado a uma fonte de microondas de potência modulada <sup>40</sup>. O mesmo grupo de pesquisadores conseguiu bons resultados na detecção de S e P com um sistema usando um plasma misto de He / CO<sub>2</sub> gerado com surfatron e uma fonte de microondas

convencional <sup>41</sup>. As características do ruído na emissão de plasmas gerados por surfatrons são reportadas como idênticas às de cavidades convencionais <sup>42</sup>. Um outro tipo de estrutura potencialmente aplicável em sistemas CG-PIM é a chamada "strip-line" - um guia de ondas que, ao contrário dos tipos citados anteriormente, pode ser usado com fontes de microondas miniaturizadas e baseadas em componentes eletrônicos de estado sólido <sup>43</sup>, ao invés das volumosas fontes convencionais. Estes dispositivos sustentam plasmas de hélio estáveis em uma ampla gama de vazões e potências de operação; estudos comparando a strip-line e a EBC indicaram que a primeira tem maior capacidade de processamento de material; os limites de detecção e linearidades obtidos com estas cavidades são próximos <sup>44</sup>. A busca de dispositivos que combinem cavidade e geração de microondas num mesmo componente parece ser a tendência atual mais forte de pesquisas nessa área; pelo menos um destes dispositivos <sup>45</sup> foi descrito recentemente.

O último constituinte do módulo de geração de plasma é a cela de detecção. Estes dispositivos são tubos refratários, com diâmetros internos entre 0,5 mm e 10 mm, e que devem ser periodicamente trocados <sup>2</sup>. Isto se deve à gradual devitrificação dos seus materiais de construção pela alta temperatura do plasma; além disso, a formação de depósitos provenientes das espécies atomizadas também causa sua degradação. Estes depósitos, além de danificarem as celas, podem introduzir deformações no sinal cromatográfico, como cauda excessiva do pico do solvente <sup>46</sup>. O uso de potências de operação altas reduz drasticamente a vida útil das celas <sup>47</sup>. Vários materiais são usados na construção dessas celas: convencionalmente quartzo, e eventualmente nitreto de boro <sup>38</sup>, cerâmica ou alumina <sup>48 49</sup>. Para determinação de compostos de silício, deve-se empregar alumina ou outro material, já que nas celas de quartzo o sinal de fundo na raia de emissão desse elemento é muito alto <sup>50</sup>; já compostos organodeuterados são melhor detectados com celas de quartzo <sup>51</sup>. Um problema analítico frequente associado às celas de detecção é a interação das espécies atomizadas no plasma com as paredes da cela. Por exemplo, com celas de quartzo o ataque das paredes da cela por flúor oriundo da fragmentação de organofluorados introduz compostos voláteis de silício e oxigênio no plasma <sup>53</sup>; reporta-se um efeito similar causado pela interação entre carbono atomizado e paredes de celas de quartzo <sup>52</sup>.

Os problemas causados pela interação do plasma com as paredes da cela podem ser contornados usando tochas de fluxo concêntrico. Nestes dispositivos, o plasma é isolado das paredes da cela por uma cortina de um outro gás, que passa

entre o fluxo de hélio de alimentação e a parede da cela. O esquema de um destes dispositivos <sup>53</sup> é mostrado na Figura 2.4.

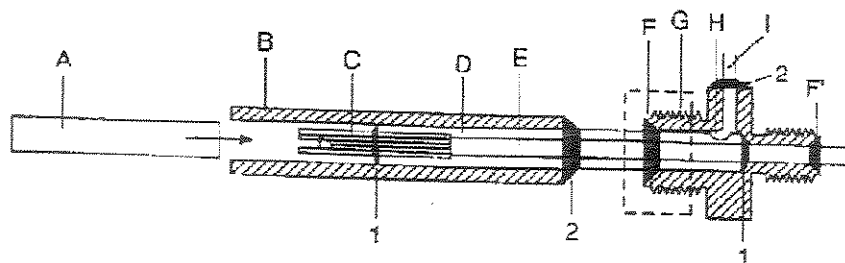


Figura 2.4 - Tocha de Fluxo Concêntrico. A = Cella de Detecção de Quartzo; B = Tubo de Cobre de  $\frac{1}{4}$ "; C = Capilares de Sílica; D = Tubo de Cobre de  $\frac{1}{8}$ "; E = Tubo de Aço de  $\frac{1}{16}$ "; F e F' = Anilhas; G = Redução; H = Furo no Tubo D; I = Entrada de Alimentação do Gás da Cortina; 1 = cimento e 2 = solda.

Nesta tocha, o tubo (D) que conduz o hélio de alimentação do plasma é rodeado por capilares (C), através dos quais passa uma vazão de um segundo gás, hélio ou argônio. Com a alimentação de hélio pelo tubo (D) a  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e, pelos capilares, de hélio ( $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ou argônio ( $115 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) formam-se dois fluxos concêntricos de gases: o interno de He, onde é gerado o plasma, e o externo de He ou Ar, que envolve a corrente de He do plasma, isolando-a da cela de detecção. Com este dispositivo obteve-se uma diminuição significativa do sinal de fundo nas raias de emissão de Si; mesmo emissões de fundo atribuídas ao hélio foram praticamente suprimidas <sup>53</sup>. Medidas reprodutíveis, com curvas analíticas lineares, foram conseguidas com uma tocha similar monitorando-se emissão nas raias de carbono e cloro <sup>54</sup>. Uma modificação deste modelo básico é conhecida como tocha de fluxo tangencial: nelas, o fluxo da cortina externa de gás não é laminar e sim helicoidal. Elas permitem a obtenção de plasmas extremamente estáveis: com uma destas tochas <sup>47</sup> foi possível a injeção direta de até  $1 \mu\text{L}$  de diversos solventes, sem extinção do plasma e com sensibilidades para C, Sn e Se próximas às obtidas com celas de detecção convencionais. Em outro trabalho, descreve-se uma tocha de fluxo tangencial que possibilitou incrementos de mais de vinte vezes nas relações sinal / ruído em determinações de C, I e P <sup>55</sup>.

Além do uso das tochas concêntricas, o resfriamento da cela de detecção com água também pode melhorar as características analíticas dos equipamentos <sup>57 6</sup>.

### 2.3.D - Sistema Ótico.

A configuração convencional dos sistema óticos de protótipos CG-PIM monocal canal incorpora monocromador, fotomultiplicadora e os correspondentes acessórios (fontes de alta tensão, etc.) <sup>3</sup>. A sensibilidade e a seletividade também

dependem da qualidade desses componentes, pois os sinais espúrios provêm de interferências espectrais. É recomendado o uso de monocromadores com resoluções entre 0,02 nm e 0,5 nm para minimizar estas interferências <sup>2</sup>.

A substituição do monocromador por um policromador permite a monitoração, por fotossensores independentes, de vários comprimentos de onda elementares ao mesmo tempo <sup>56</sup>. Estes sistemas, denominados policanal, permitem a coleta simultânea de cromatogramas elemento-seletivos em diferentes raias de emissão. Um arranjo policanal interessante foi apresentado por Müller e Camman <sup>57</sup>: o policromador foi substituído por uma fibra ótica tripartida; em cada ramo da fibra foi adaptado um filtro ótico de interferência e uma fotomultiplicadora. A radiação do plasma era focada no ramo central da fibra ótica; cada derivação da fibra continha um filtro diferente, que deixava chegar à fotomultiplicadora a emissão do elemento químico correspondente (C, Cl ou Br). Conseguiram-se seletividades e sensibilidade superiores às medidas em um sistema CG-PIM monocanal similar.

Outra variante da configuração básica é conhecida como multicanal: a emissão do plasma é monitorada por um cromador, sendo coletadas porções do espectro de emissão do eluato por um arranjo de fotodiodos. Como já referido, este arranjo é empregado no sistema comercial HP-5921A <sup>5</sup>. Os cromatogramas elemento-seletivos neste sistema são gerados a partir de combinações das leituras dos diodos individuais; com este procedimento, são obtidas seletividades e sensibilidades que dificilmente poderiam ser conseguidas com aparelhos monocanal <sup>6</sup>. Em parte, o melhor desempenho de sistemas multicanal se deve à possibilidade de eliminação quase completa de sinal de fundo, pelo tratamento matemático dos sinais <sup>58</sup>. Alternativamente ao uso tradicional de espectrômetros de ótica dispersiva, também podem ser empregados em CG-PIM multicanal espectrômetros não-dispersivos (Transformada de Fourier) <sup>59</sup>.

## 2.4 - Aplicações dos Sistemas CG-PIM.

Um reflexo da flexibilidade analítica dos CG-PIM é o número crescente de suas aplicações. Algumas delas são discutidas à seguir.

### 2.4.A - Determinações de Fórmulas Mínimas e Curvas Analíticas Independentes de Composto.

Idealmente, a intensidade do sinal de um sistema CG-PIM depende apenas da massa do elemento químico monitorado, e não da estrutura do analito que o introduziu no plasma. Nesta propriedade se baseiam duas das mais poderosas ferramentas analíticas proporcionadas por este sistema. Medidas simultâneas, por sistemas poli- ou multicanal das intensidades de emissão em diversos comprimentos de onda permitem a determinação das razões estequiométricas interelementares dos eluatos e, por conseguinte, de suas fórmulas mínimas <sup>2</sup>. Outra consequência do sinal elemento-seletivo é a quantificação de uma substância usando outros compostos como padrões para a construção das curvas analíticas, já que o sinal depende da massa do elemento detectada <sup>60 29</sup>. Grande parte da pesquisa em sistemas CG-PIM têm visado determinar em que condições pode-se obter sinais específicos o suficiente para viabilizar estas duas aplicações. Já foram reportados casos de dependência entre o sinal e a estrutura do eluato que inviabilizam a determinação de fórmulas mínimas <sup>61 62 63</sup>. Huang, Ou e Yu demonstraram a existência de dependência estrutural para hidrocarbonetos polinucleares aromáticos e alifáticos halogenados, em tentativas de determinação de fórmulas mínimas para estes compostos <sup>64</sup>. Erros atribuídos tanto à dependência estrutural do sinal, como a dependências do sinal com concentração dos analitos foram apontados em determinações de razões estequiométricas C/H e C/N <sup>65</sup>. Uma das frequentes fontes de erros em determinações de fórmulas mínimas é a não-linearidade do sinal do hidrogênio, que pode ser contornada com o uso de métodos matemáticos adequados <sup>66</sup>. Entretanto, existe um número considerável de referências que reportam resultados com boa exatidão. Por exemplo, Perpall, Uden e Deming <sup>67</sup>, de um conjunto de 39 compostos desconhecidos oriundos da pirólise de polietileno conseguiram identificar 26, através do cálculo de razões estequiométricas C/H. Excelentes resultados também têm sido reportados para muitas substâncias <sup>68 69</sup>. Hooker e DeZwann <sup>70</sup>, combinando fórmulas mínimas determinadas por CG-PIM com informações adicionais provenientes de Espectrometria de Massas conseguiram identificar 23 compostos de diferentes estruturas.

#### 2.4.B - Contaminantes Orgânicos em Matrizes Ambientais.

Os primeiros empregos descritos de sistemas CG-PIM foram na quantificação de pesticidas organofosforados <sup>8</sup> e herbicidas iodados <sup>71</sup>. Desde então, aplicações na determinação de poluentes em águas e diversas outras matrizes têm sido reportadas.

i) *Análises de Compostos Organoalogenados Voláteis e Volatilizáveis em Águas e Ar.* Este é um tópico extensivamente estudado. Uma das fontes primárias destes poluentes em águas potáveis é a interação do cloro usado no processo de desinfecção com ácidos húmicos e fúlvicos presentes nas águas brutas. Com sistemas CG-PIM foram identificadas diversas substâncias halogenadas formadas na cloração em laboratório de águas naturais: clorofórmio, ácido tricloroacético, clorofenóis e cloroarenos <sup>72 73</sup>. Concentrações de clorofórmio entre 259  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 511  $\mu\text{g.L}^{-1}$  foram obtidas clorando suspensões de ácido húmico em condições que simulavam aquelas de estações de tratamento de águas <sup>74</sup>. Ácidos dicloroacético (186  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e tricloroacético (677  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) oriundos da cloração em laboratório de águas também foram quantificados usando um CG-PIM <sup>75</sup>. Em um estudo similar com água potável de fornecimento público, detectaram-se níveis de ácido tricloroacético entre 33,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 161  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , ácido dicloroacético entre 63,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 133  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , clorofórmio entre 39,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 190  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e cloral entre 7,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 18,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  <sup>76</sup>. Outras aplicações de sistemas CG-PIM na análise de halogenados em matrizes ambientais incluem: identificação e quantificação de haloalcanos e haloarenos em águas naturais <sup>77</sup>, detecção de tioalogenados em efluentes de indústrias de papel <sup>78</sup> e de compostos clorados voláteis em ar atmosférico urbano <sup>79</sup>, dentre outros.

ii) *Determinações de Resíduos de Pesticidas.* Os pesticidas contém em sua composição heteroelementos, como halogênios, fósforo, nitrogênio e enxofre. Assim, a monitoração de cromatogramas nas raías de emissão específicas destes elementos fornece uma ferramenta poderosa para detecção e quantificação de traços de pesticidas em matrizes ambientais. Olson, Carrell, Cummings e Rieck, num trabalho bastante extensivo <sup>80</sup>, estudaram as características do sinal de um sistema CG-PIM na monitoração de mais de cem pesticidas diversos demonstrando a possibilidade de suas quantificações por curvas analíticas independentes de composto e reportando aplicações. Outros autores <sup>81</sup> compararam o uso de um CG-PIM multicanal com outros detectores (Espectrométrico de Massas, Fotométrico de Chama e Nitrogênio-Fósforo) na detecção e quantificação de pesticidas em extratos vegetais. As sensibilidades obtidas foram similares às do Detector Fotométrico de Chama, e superiores às do Detector Espectrométrico de Massas e Detector de Nitrogênio-Fósforo; além disso, a

fácil interpretação dos cromatogramas elemento-específicos gerados no sistema CG-PIM tornou a interpretação dos resultados extremamente confiável.

#### 2.4.C - Especiação e Quantificação de Compostos Organometálicos.

Os métodos convencionalmente empregados na determinação de traços de espécies metálicas em águas e outras matrizes, em muitos casos, permitem apenas determinar a concentração total do metal no meio, não fornecendo informação sobre como este metal se apresenta na matriz. Entretanto, as propriedades dessas espécies em solução são altamente dependentes das formas químicas às quais elas se ligam (por exemplo, complexos e compostos organometálicos). Deste modo, a caracterização da contaminação de um corpo por um metal deve levar em conta, não somente a sua concentração total, mas quais as espécies que contém este metal, o seu estado de oxidação e o de complexação - ou seja, é necessária a especiação do metal <sup>82</sup>. A combinação oferecida pela elevada capacidade de separação das colunas cromatográficas capilares com a seletividade e sensibilidade de detecção torna os sistemas CG-PIM muito adequados para estas aplicações <sup>83</sup>. A maioria das aplicações de CG-PIM descritas na literatura nos últimos três anos se refere a determinações de compostos organometálicos e complexos em matrizes diversas, o que parece indicar que ele está se impondo como equipamento padrão para estas análises.

Os sistemas CG-PIM têm sido extensivamente empregados na identificação e quantificação de compostos orgânicos de mercúrio, chumbo e estanho, pois dada a elevada toxicidade destas espécies, existe um grande interesse no seu estudo em matrizes ambientais. Diversos estudos descrevem a quantificação de espécies alquilmercúricas por CG-PIM, especialmente  $\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+\text{Cl}^-$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Devido ao caráter iônico das duas primeiras espécies, é usual empregar-se algum método de derivatização para transformá-las em compostos voláteis, como a conversão em iodetos de alquilmercúrio <sup>84 85</sup> ou alquilação <sup>86</sup> (ainda que eventualmente seja proposta a injeção sem derivatização <sup>87</sup>). Em muitos casos a determinação envolve etapas de "clean-up" e pré-concentração antes da determinação por CG-PIM: extração líquido-líquido por complexação <sup>88</sup> e extração em fase sólida usando colunas recheadas com algodão modificado com grupos sulfidríla <sup>89</sup> ou resinas quelantes dietilcarbamato <sup>90</sup>. Dada a alta intensidade da emissão do mercúrio, as concentrações mínimas detectáveis reportados para organomercuriais em métodos usando CG-PIM são impressionantes: por exemplo, Emteborg, Baxter e Frech conseguiram detecção de até  $0,05 \text{ ng.L}^{-1}$  de metil- e etilmercúrio em águas, numa metodologia envolvendo pré-

concentração em resina de dietilcarbamato, derivatização dos organomercuriais por butilação e separação e detecção em um protótipo CG-PIM de construção própria <sup>91</sup>.

Devido ao uso nas últimas décadas de tetraetil- e tetrametilchumbo como aditivos anti-detonantes em gasolina, existe um volume considerável de material tratando da determinação destes organoplúmbicos e seus congêneres. Uma comparação entre as diversas técnicas para quantificação destes compostos mostrou que as maiores sensibilidades são obtidas por CG-PIM <sup>92</sup>. Numa das primeiras aplicações de um CG-PIM a organometálicos, níveis da ordem de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cloretos de trimetil- e trietilchumbo em solução aquosa foram determinados após butilação <sup>93</sup>. Os mesmos autores deste trabalho <sup>94</sup> detectaram e quantificaram diversos alquilplúmbicos em gasolina ( $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  e  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+\text{Cl}^-$ ), operando com limites de detecção para Pb da ordem de  $0,71 \text{ pg.s}^{-1}$ . Em uma publicação mais recente <sup>95</sup>, detectaram-se quantidades variando de  $0,025 \text{ pg}$  ( $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ) até  $0,100 \text{ pg}$  ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$ ) em águas naturais, após pré-concentração dos analitos em uma coluna de resina de dietilcarbamato <sup>96</sup>. Um dos resultados mais significativos na para estes compostos foi conseguido em análises de neve da Groenlândia <sup>97</sup>: em uma das amostras, reporta-se a quantificação de  $18 \text{ fg.kg}^{-1}$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{+2}$ , sendo obtidos resultados similares para outros compostos alquilplúmbicos.

Outro metal que tem atraído a atenção é o Sn: compostos alquilestânicos iônicos e neutros, bastante empregados como pesticidas, são extremamente tóxicos. Uma comparação entre diversas técnicas instrumentais mostrou que os sistemas CG-PIM são potencialmente os mais sensíveis para quantificação de alquilestânicos <sup>98</sup>. Outro estudo, comparando especificamente um CG-PIM com um sistema com Detector Espectrométrico de Massas, apontou vantagens no uso do primeiro (maior seletividade), ainda que com limites de detecção algo menos favoráveis <sup>99</sup>. Via de regra, as metodologias analíticas para determinação de alquilestânicos em águas envolvem aplicação de algum método de pré-concentração (como extração líquido-líquido) e derivatização por alquilação (já que muitos dos compostos de interesse são catiônicos) <sup>100</sup>; existe pelo menos uma descrição usando pré-concentração por extração com fluido supercrítico <sup>101</sup>. As quantidades mínimas detectáveis, em muitos casos, são da ordem de  $\text{ng}(\text{Sn}).\text{L}^{-1}$  (por exemplo, para tetrabutilestanho reportam-se detecções desde  $5 \mu\text{g}(\text{Sn}).\text{L}^{-1}$  até  $0,1 \text{ ng}(\text{Sn}).\text{L}^{-1}$  <sup>102 103 104</sup>).

### 3 - Montagem, Interfaceamento e Caracterização do Funcionamento do Protótipo #1.

Nas avaliações do Protótipo #1 foram utilizadas os sinais em raios de emissão elementares selecionadas de carbono, halogênios, hidrogênio, oxigênio e sódio.

#### 3.1 - Blocos Funcionais do Protótipo #1.

##### 3.1.A - Linha de Transferência e Pré-Aquecimento de Hélio.

A Figura 3.1 mostra a linha de transferência e pré-aquecimento de hélio empregada para interfacear o cromatógrafo HP-5890 (Hewlett Packard, Avondale - PA, USA) ao sistema de detecção. A sua finalidade é de, simultaneamente, pré-aquecer o gás de alimentação do plasma e evitar a condensação de material na porção da coluna cromatográfica entre a parede do cromatógrafo e a cela de detecção. A linha de transferência é aquecida por uma resistência de fio de níquel-cromo, isolada termicamente, com controle de temperatura por regulagem da voltagem da alimentação da resistência com um transformador variável ("variac"). A linha de alimentação de hélio grau 4.7 (Air Products, Allentown - PA, USA) continha "traps" de Drierite e peneira molecular 4A, para purificação do gás, além de manômetro e válvula de agulha para regulagem da vazão.

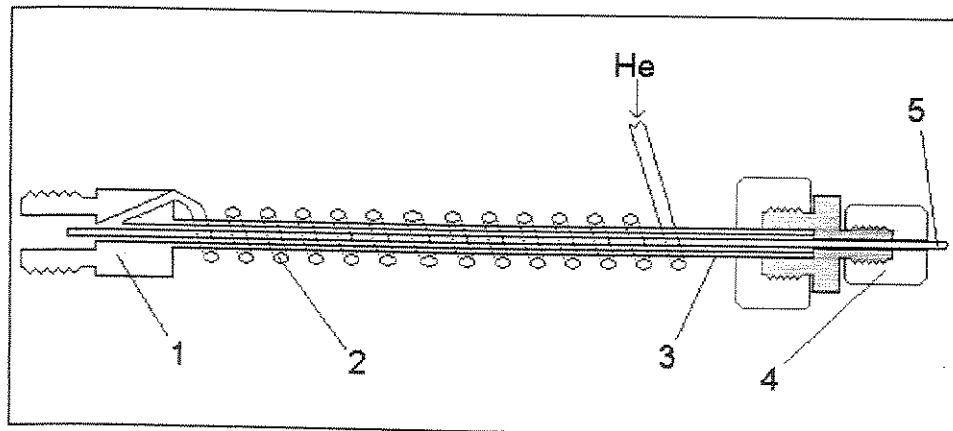


Figura 3.1 - Corte transversal da linha de transferência e pré-aquecimento de hélio do Protótipo #1 (fora de escala; resistência de aquecimento, isolamento térmico e cela de detecção omitidos):

- 1 - conexão para cela de detecção;
- 2 - espiral de tubo de aço de  $\frac{1}{16}$ " de diâmetro externo para pré-aquecimento do hélio;
- 3 - tubo de aço de  $\frac{1}{8}$ " de diâmetro externo;
- 4 - conexão para fixação da coluna cromatográfica capilar;
- 5 - coluna cromatográfica capilar.

### 3.1.B - Sistema de Geração de Plasma.

O plasma era gerado por um conjunto consistindo de uma fonte de microondas MPG-4 (Ophos Instruments, Rockville - MD, USA), conectada via cabo coaxial a uma cavidade ressonante tipo Beenaker  $TM_{010}$ . O acoplamento de impedância entre a fonte e a cavidade ressonante era feito por um sintonizador "stubstrecher" SL-10N (Microlab / FXR, Livingston - NJ, USA). Foram realizados testes com celas de detecção de quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{externo}} = 6 \text{ mm}$ ), alumina ( $\varnothing_{\text{interno}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{externo}} = 3 \text{ mm}$ ) e nitreto de boro ( $\varnothing_{\text{interno}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{externo}} = 4 \text{ mm}$ ). As celas de alumina e nitreto de boro (BN) foram encapsuladas em tubos de quartzo com  $\varnothing_{\text{externo}} = 6 \text{ mm}$ .

### 3.1.C - Sistema Ótico.

A seleção do comprimento de onda monitorado e a medida da intensidade do sinal era feita por um monocromador Unicrom 100 de 10 cm de caminho ótico (Funbec, S.Paulo - SP) acoplado a uma fotomultiplicadora 1P28A (RCA Electrooptics and Devices, Lancaster - PA, USA). A fonte de alta tensão de alimentação para a fotomultiplicadora foi construída no laboratório. A cavidade ressonante e o monocromador foram montados em um trilho com carros, de projeto e construção própria, que possibilitava movimento controlado destas partes nos eixos X-Y-Z para alinhamento ótico dos componentes.

### 3.1.D - Condicionamento e Tratamento do Sinal Cromatográfico.

O sinal gerado no sistema ótico passava por um pré-amplificador baseado no circuito integrado LM741, instalado no "housing" da fotomultiplicadora e por um eletrômetro 610C (Keithley Instruments, Cleveland, OH, USA), antes de ser digitalizado por um conversor analógico-digital de 12 bits DACA (IBM, Boca Ratón - FL, USA). O software para controle do conversor analógico-digital e coleta dos dados digitalizados foi escrito em Pascal, com o compilador Turbo Pascal 5.0 (Borland Corp., Scotts Valley - CA, USA) <sup>105</sup>. A análise dos cromatogramas digitalizados foi conduzida através de software de desenvolvimento próprio. Para alguns dos testes iniciais, a coleta dos cromatogramas foi feita com um registrador analógico.

### 3.2 - Resposta do Protótipo #1 na Raia de Emissão de Carbono.

A raia de emissão de carbono em 247,9 nm foi avaliada em duas séries de testes, usando-se celas de detecção de quartzo e nitreto de boro na primeira série e celas de quartzo e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na segunda. Os resultados da segunda série são similares aos da primeira; assim, somente estes serão discutidos. As condições para os ensaios com celas de quartzo e nitreto de boro estão listadas abaixo.

#### 1 - Condições Cromatográficas.

Coluna: capilar de metilsilicone BP-1;  $L = 25 \text{ m}$ ,  $d_i = 0,22 \text{ mm}$ ,  $d_f = 0,25 \mu\text{m}$  (SGE, Ringwood, Austrália).

Gás de Arraste: Hélio a  $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Injetor:  $T_{inj} = 190^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:75 (Cela de Quartzo) e 1:60 (BN); Volume de Injeção =  $0,3 \mu\text{L}$

Programação de Temperatura do Forno da Coluna:  $80^\circ\text{C}$  por 1 min; rampa de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até  $120^\circ\text{C}$ .

#### 2 - Soluções de Teste.

Soluções metanólicas de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), tolueno ( $\text{PhMe}$ ), anisol ( $\text{PhOMe}$ ), éter di-n-butílico ( $(n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O})$ ), bromobenzeno ( $\text{PhBr}$ ) e n-decano ( $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ), com concentrações entre  $15,0$  a  $90,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $1,2$  a  $7,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{PhMe}$ ),  $1,4$  a  $8,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{PhOMe}$ ),  $1,5$  a  $8,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ),  $2,4$  a  $14,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{PhBr}$ ) e  $1,3$  a  $7,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ). As concentrações foram calculadas para que as massas de carbono fossem similares para todos solutos. Foram empregados reagentes grau p.a. ou mais puros.

#### 3 - Geração de Plasma.

Vazão de Hélio:  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Potência de Microondas: incidente:  $40 \text{ W}$ ; refletida:  $< 1 \text{ W}$ .

#### 4 - Sistema Ótico.

Monocromador:  $\lambda = 247,9 \text{ nm}$  (raia de carbono); Fendas de Entrada e Saída:  $0,1 \text{ mm}$ .

Tensão de Alimentação da Fotomultiplicadora:  $950 \text{ V}$ .

#### 5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $3 \times 10^{-6} \text{ A/V}$  (cela de quartzo) e  $1 \times 10^{-6}$  (cela de BN).

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta =  $18,204 \text{ Hz}$ .

O trabalho na raia de emissão de carbono mostrou-se problemático. Os principais problemas observados foram altos níveis de ruído, deriva aleatória da linha de base e baixa vida útil das celas de detecção, entre 8 e 10 horas, e que impossibilitaram a construção de curvas analíticas nesta raia de emissão. A Figura 3.2, que mostra um dos cromatogramas obtidos nestes testes, é ilustrativa dos níveis de ruído elevados e da indefinição da linha de base.

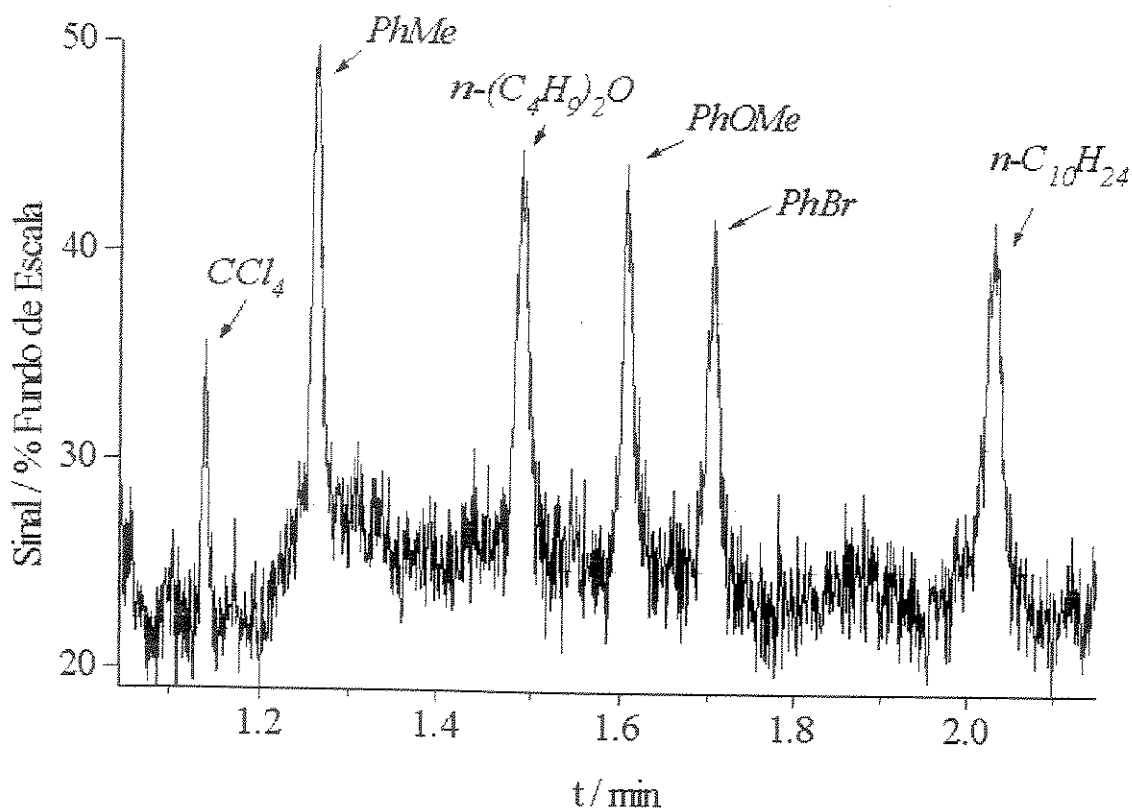


Figura 3.2 - Cromatograma na raia de carbono a 247,9 nm para  $\text{CCl}_4$  (28,0 ng de carbono), PhMe (26,2 ng C),  $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  (26,1 ng C), PhBr (26,5 ng C), PhOMe (26,0 ng C) e  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  (26,8 ng C). Cella de detecção de quartzo.

### 3.3 - Resposta do Protótipo #1 na Raia de Emissão de Oxigênio.

Durante a fase de montagem e avaliação do desempenho do Protótipo #1, foi coletado um cromatograma no comprimento de onda correspondente à raia de emissão de oxigênio (777,2 nm). Surpreendentemente, observou-se um sinal intenso para todos os compostos monitorados, independentemente de conterem este elemento em sua composição. A Figura 3.3 permite comparar cromatogramas de uma mesma amostra, obtidos nos comprimentos de onda de 777,2 nm e 247,9 nm e sob condições cromatográficas semelhantes. Não são evidentes diferenças entre os sinais dos compostos oxigenados (anisol e éter di-n-butílico) e não-oxigenados na raia de emissão de 777,2 nm. É importante destacar que a fotomultiplicadora empregada é cerca de 50 vezes menos sensível nessa região espectral do que na região do comprimento de onda de emissão original do carbono, 247,9 nm<sup>106</sup>. Portanto, a diferença efetiva entre os picos cromatográficos obtidos nos dois comprimentos de onda usados é bem maior do que o mostrado na figura.

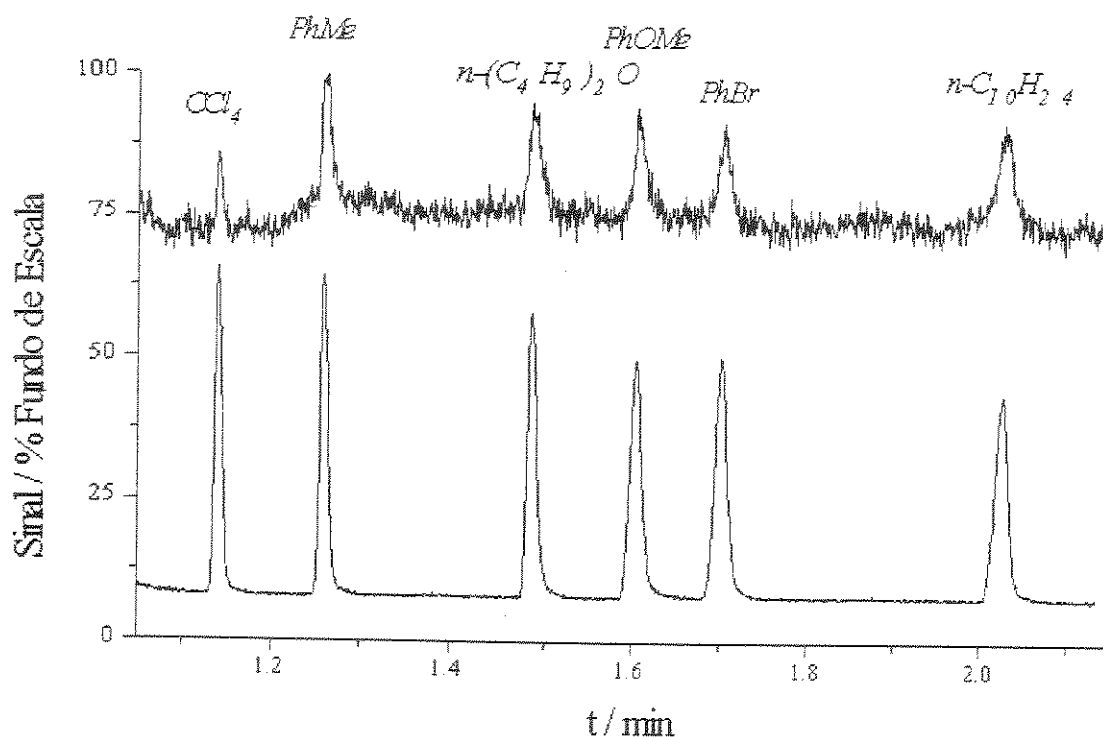


Figura 3.3 - Cromatogramas obtidos monitorando-se os comprimentos de onda de 247,9 nm (superior) e 777,2 nm (inferior). Solução cromatografada, massas de analitos e condições operacionais idênticas às da Figura 3.2.

Levantou-se a hipótese que no protótipo o sinal para este comprimento de onda seria proporcional à massa de carbono detectada, e não de oxigênio. Válida esta suposição, a detectabilidade para carbono a 777,2 nm seria melhor que aquela medida em 247,9 nm: tanto o sinal é mais intenso, quanto o ruído é significativamente menor. Com o monitoramento do sinal em 777,2 nm foi viável a construção de curvas analíticas do tipo  $A = S \cdot m_c + I$ , onde  $A$  = área do pico cromatográfico,  $S$  = fator de resposta,  $m_c$  = massa de carbono e  $I$  = intercepto da curva. As condições cromatográficas e de operação do sistema de geração de plasma, assim como as misturas de teste empregadas foram as mesmas relacionadas no item 3.1. As curvas analíticas obtidas são mostradas nas Figuras 3.4 e 3.5; os parâmetros de regressão das curvas analíticas lineares obtidas com celas de quartzo e BN estão relacionados na Tabela 3.1, juntamente com as razões entre os fatores de resposta obtidos para cada composto nas celas de quartzo e BN. A Figura 3.6 permite comparar cromatogramas coletados com celas de detecção de quartzo e BN em 777,2 nm.

Tabela 3.1 - Parâmetros de regressão para as retas  $A = S.m_C + I$  (fatores de resposta  $S^a$ , interceptos  $I^b$ , coeficientes de correlação  $r$ , número de pontos  $N$ ) e razões entre os fatores de resposta nas celas de quartzo e BN,  $S_Q/S_{BN}$ . Dados na raia de emissão a 777,2 nm, com celas de detecção de quartzo e BN.

Analito	Cela de Quartzo				Cela de BN				$S_Q/S_{BN}$
	$S \times 10^{-3}$	$I \times 10^{-3}$	$r$	$N$	$S \times 10^{-2}$	$I \times 10^{-2}$	$r$	$N$	
$CCl_4$	$3,3 \pm 0,3$	$7,4 \pm 4,2$	0,992	4	$1,7 \pm 0,3$	$-6,5 \pm 7,1$	0,986	3	19,0
PhMe	$3,6 \pm 0,2$	$6,1 \pm 4,2$	0,991	6	$2,2 \pm 0,1$	$-3,4 \pm 2,7$	0,998	4	16,5
$n-(C_4H_9)_2O$	$3,9 \pm 0,3$	$6,7 \pm 4,7$	0,990	6	$2,2 \pm 0,1$	$-3,8 \pm 2,4$	0,998	4	17,4
PhBr	$3,9 \pm 0,3$	$6,2 \pm 4,5$	0,991	6	$2,4 \pm 0,5$	$-12,4 \pm 12,2$	0,963	4	16,4
PhOMe	$4,1 \pm 0,3$	$6,7 \pm 5,0$	0,990	6	$2,3 \pm 0,1$	$-5,5 \pm 2,5$	0,997	4	17,8
$n-C_{10}H_{22}$	$3,7 \pm 0,2$	$4,9 \pm 2,9$	0,996	6	$2,5 \pm 0,2$	$-17,9 \pm 5,8$	0,985	4	14,8

Notas:

a) expressos em  $\text{área} \cdot \text{ng}^{-1}(\text{C})$ ;

b) expressos em área;

c) incertezas nas inclinações e interceptos expressas como estimativas dos desvios-padrão.

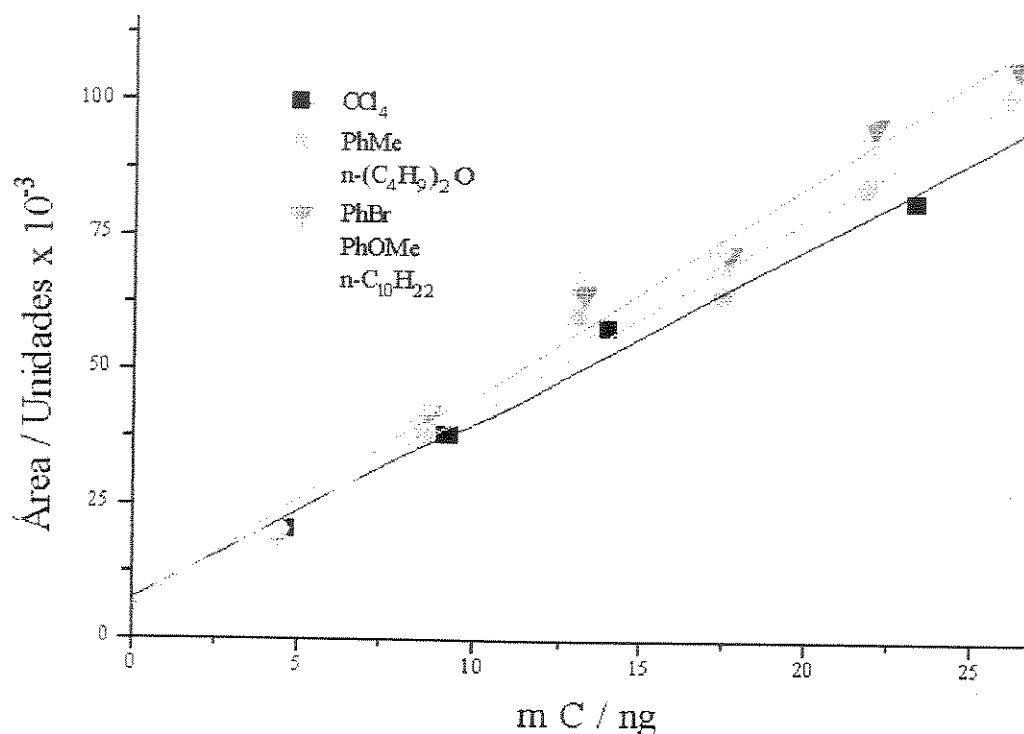


Figura 3.4 - Curvas analíticas na raia de emissão de 777,2 nm, com cela de detecção de quartzo.

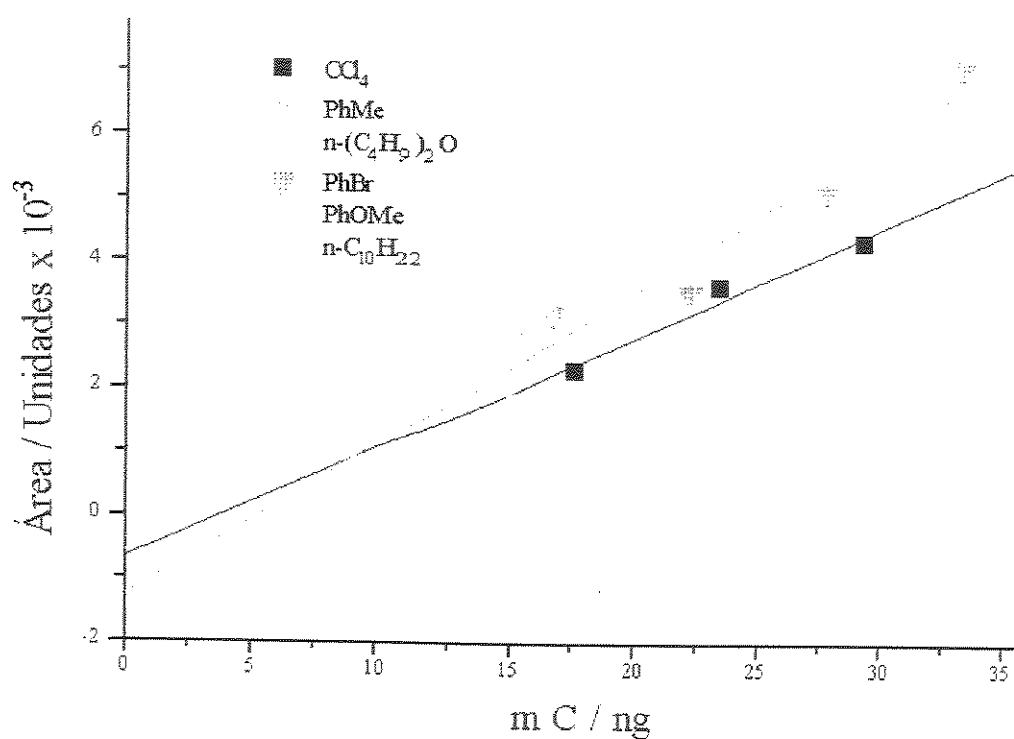


Figura 3.5 - Curvas analíticas na raia de emissão de 777,2 nm, com cela de detecção de BN.

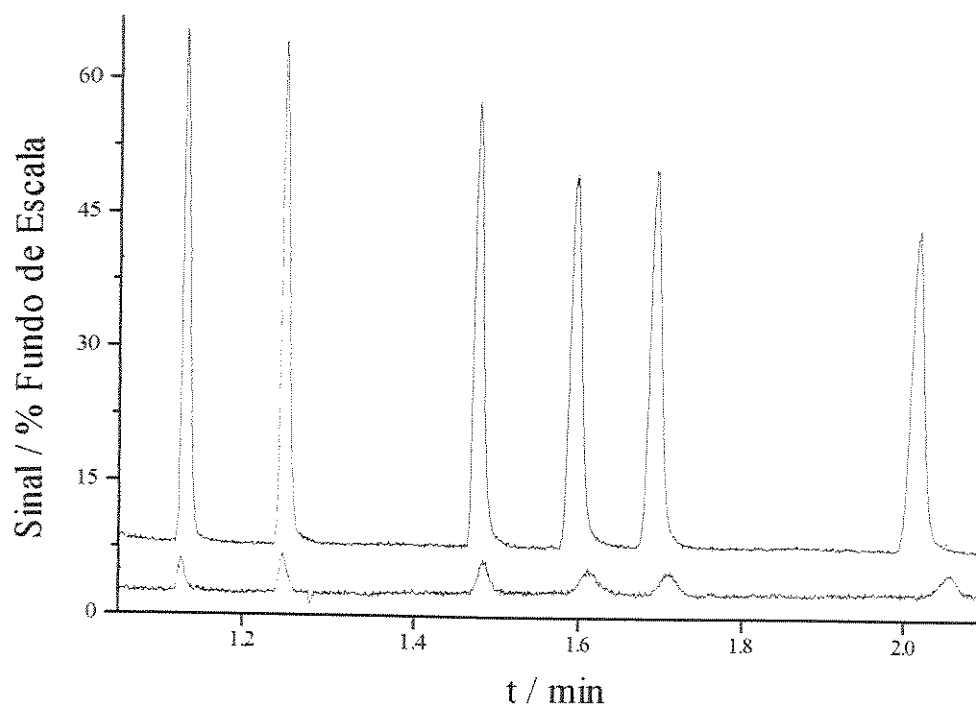


Figura 3.6 - Cromatogramas na raia de emissão de 777,2 nm usando celas de detecção de quartzo (superior) e BN (inferior). Atribuição dos picos idêntica à das Figuras 3.2 e 3.3. Massas de carbono: cela de quartzo: igual a Figuras 3.2 e 3.3; cela de BN: 35,2 ng ( $\text{CCl}_4$ ), 33,0 ng (PhMe), 32,9 ng ( $\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ), 32,8 ng (PhOMe) e 33,7 ng ( $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$ ).

Como pôde-se concluir através dos dados da Tabela 3.1 e das Figuras 3.4 e 3.5, o sinal em 777,2 nm depende linearmente da massa de carbono eluída, sendo que os fatores de resposta na cela de BN são de 14,8 a 19,0 vezes menores que na cela de quartzo. Para verificar se as diferenças entre os fatores de resposta dos compostos testados são significativas, calcularam-se estas diferenças para todos compostos par a par e os respectivos intervalos de confiabilidade baseados no teste *t* de Student<sup>107</sup>. Se o intervalo de confiabilidade for maior que a diferença entre os fatores de resposta, então estes últimos podem ser assumidos como iguais. Estes valores se encontram nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 - Diferenças e respectivos intervalos com 95 % de confiabilidade, em unidades de área.ng<sup>-1</sup>(C), entre os fatores de resposta na raia de 777,2 nm, em unidades de área.ng<sup>-1</sup>(C). Cella de quartzo.

↓ Analitos →	CCl <sub>4</sub>				
PhMe	-331 ± 418	PhMe			
n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	<b>-576 ± 447</b>	-245 ± 350	n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O		
PhBr	<b>-645 ± 431</b>	-315 ± 338	-69 ± 358	PhBr	
PhOMe	<b>-843 ± 465</b>	<b>-512 ± 363</b>	-267 ± 382	-198 ± 371	PhOMe
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	<b>-422 ± 351</b>	-92 ± 281	154 ± 305	223 ± 291	<b>421 ± 320</b>

Tabela 3.3 - Diferenças e respectivos intervalos com 95 % de confiabilidade, em unidades de área.ng<sup>-1</sup>(C), entre os fatores de resposta na raia de emissão de 777,2 nm, em unidades de área.ng<sup>-1</sup>(C). Cella de BN.

↓ Analitos →	CCl <sub>4</sub>				
PhMe	<b>-46 ± 43</b>	PhMe			
n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	<b>-49 ± 43</b>	-3 ± 18	n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O		
PhBr	-66 ± 88	-20 ± 60	-18 ± 59	PhBr	
PhOMe	<b>-59 ± 43</b>	-13 ± 18	-11 ± 17	7 ± 59	PhOMe
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	<b>-77 ± 54</b>	<b>-31 ± 30</b>	-28 ± 30	-10 ± 64	-17 ± 30

Nota: valores em **negrito itálico** correspondem aos pares onde a diferença entre os fatores de resposta do par de compostos é significativa.

Os dados da Tabela 3.3 evidenciam que, para a maior parte dos pares os fatores de resposta são iguais ao nível de confiabilidade definido Isto implica que não existe dependência do sinal com a natureza, ou ordem de eluição dos compostos. O maior número de casos onde foi detectada diferença significativa entre os fatores de resposta envolve CCl<sub>4</sub>; o fator de resposta para este composto foi, na maior parte dos casos, significativamente menor que os demais.

A avaliação da sensibilidade do protótipo nas raia de emissão de 777,2 nm e 249,7 nm pode ser feita através dos limites de detecção - a massa de carbono

necessária para gerar um pico cromatográfico de largura unitária e altura igual a duas vezes o nível de ruído do sistema <sup>17 19</sup>. Para o cálculo dos limites de detecção, cromatografou-se uma solução de tolueno, éter di-n-butílico, bromobenzeno e n-decano em metanol com concentrações tais que a massa de carbono eluída para cada espécie fosse de cerca de 4,5 ng. Foram usadas as mesmas condições operacionais acima descritas. Os limites de detecção *LD* foram calculados por

$$LD = \frac{h}{2 \cdot w_b \cdot m_c \cdot N} \quad (\text{Equação. 3.1})$$

onde *h* é a altura do pico obtido, *w<sub>b</sub>* é a largura de base do pico cromatográfico, *m<sub>c</sub>* é a massa de carbono eluída e *N* é o nível de ruído do sistema. Os resultados para celas de quartzo e BN, nas duas raia de emissão avaliadas estão listados na Tabela 3.4, que também mostra, para celas de quartzo e BN, as razões entre os limites de detecção nas duas raia sensíveis a carbono estudadas.

Tabela 3.4 - Limites de detecção para carbono nas raia de emissão de 777,2 nm, *LD(O)* e 247,9 nm, *LD(C)*, em pg(C).s<sup>-1</sup>, e razões O/C entre os limites de detecção nas raia de carbono e oxigênio, para celas de quartzo e BN.

Analito	Cela de Quartzo:			Cela de BN:		
	LD(O)	LD(C)	O/C	LD(O)	LD(C)	O/C
PhMe	2,6	160	62	131	222	1,7
n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	2,1	155	72	111	160	1,4
PhBr	1,9	138	72	77	181	2,3
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1,6	113	69	89	139	1,6

A maioria dos dados sobre sistemas CG-PIM reportados na literatura referem-se a protótipos construídos segundo grande variedade de arranjos experimentais <sup>2</sup>, o que torna difícil a seleção de resultados que possam ser comparados aos valores obtidos. Entretanto, o valor de 2,7 pg(C).s<sup>-1</sup> é bastante referido em artigos de revisão <sup>3 4</sup> e em trabalhos de caracterização de protótipos CG-PIM <sup>17 48</sup>. Em comparação com este número, a sensibilidade do Protótipo #1 na raia de emissão original de carbono - 247,9 nm é muito baixa, para as duas celas de detecção utilizadas. Já na raia de emissão em 777,2 nm (que, a princípio, corresponderia ao oxigênio), a sensibilidade para carbono com cela de quartzo é da mesma ordem de grandeza, ou maior, que o valor de referência, dependendo do composto de teste. Assim, a raia de emissão a 777,2 nm parece ser a mais conveniente para trabalhos quantitativos com o Protótipo #1.

## 3.4 - Resposta do Protótipo #1 nas Raias de Emissão de Halogênios.

Foram determinada a performance do Protótipo #1 monitorando-se as raias de emissão de cloro (479,5 nm) e bromo (470,5 nm). Empregaram-se as mesmas condições experimentais, substâncias de teste e celas de detecção listadas para os ensaios nas raias de carbono. A Figura 3.7 mostra cromatogramas obtidos nas raias de emissão de cloro e bromo para a mistura de teste, comparados com um cromatograma da mesma solução e em condições idênticas obtido em 777,2 nm.

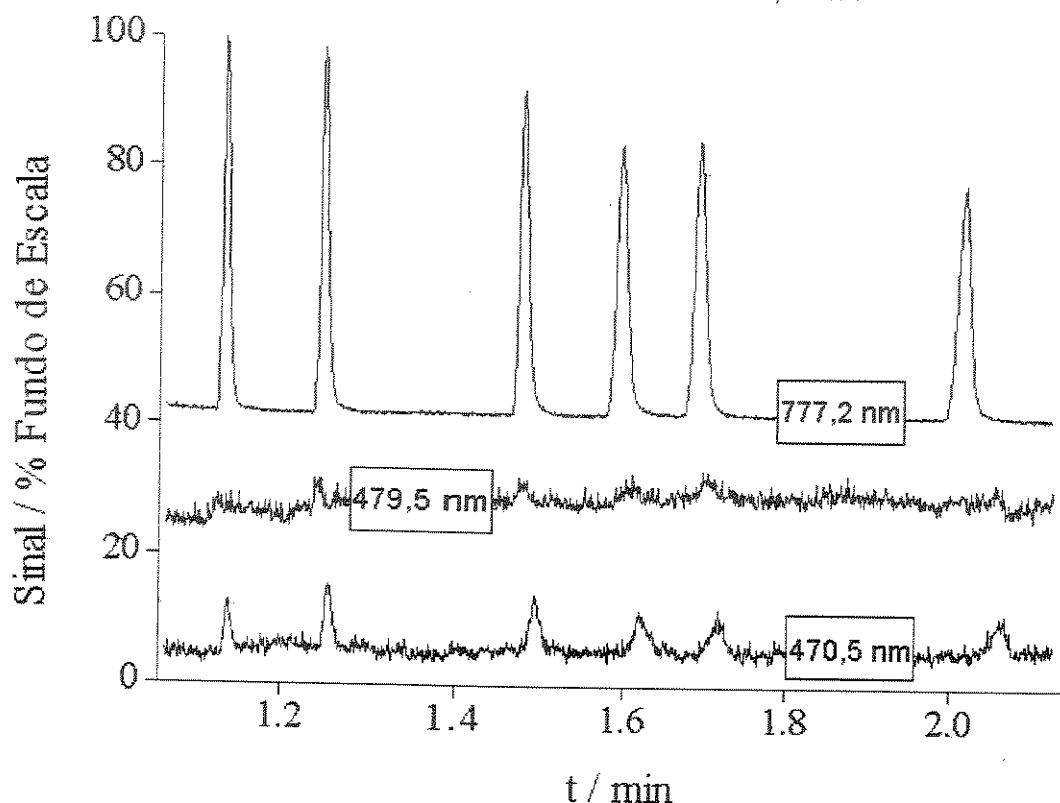


Figura 3.7 - Cromatogramas nas raias de emissão de cloro a 479,5 nm e bromo a 470,5 nm, comparados com um cromatograma na raia de emissão a 777,2 nm. Cella de detecção de quartzo; atribuição dos picos e massas de analitos idênticas às das Figuras 3.2 e 3.3.

Tanto na raia de emissão de cloro quanto na de bromo não foi obtida seletividade, pois todos os compostos, clorados, bromados e não halogenados apresentaram sinal. Em todos os casos, este sinal era fraco, com altos níveis de ruído. Foram feitas diversas tentativas para sanar este problema, sem qualquer sucesso.

No decorrer dos experimentos com compostos halogenados observou-se que a cor do plasma, normalmente rósea, tornava-se amarela quando estes compostos atingiam o plasma. Como o tom amarelo parecia similar ao da emissão do sódio em

589,0 nm, foram feitos cromatogramas neste comprimento de onda, mostrados na Figura 3.8.

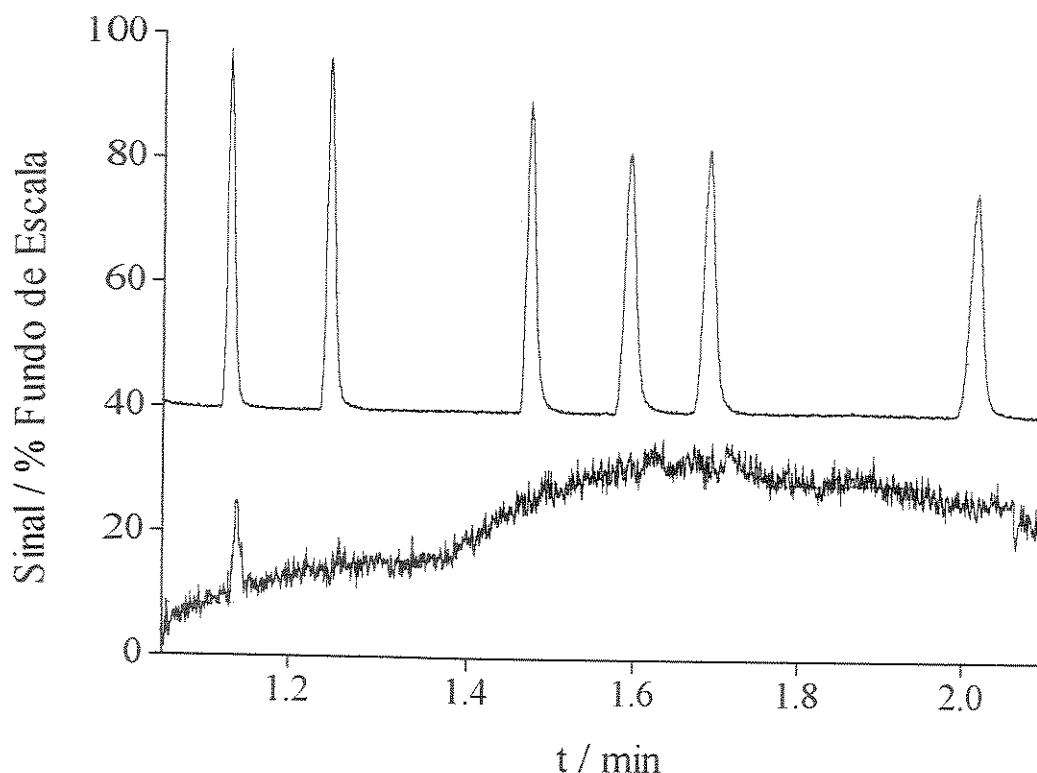


Figura 3.8 - Cromatogramas nas raia de sódio a 589,0 nm (inferior) comparado com cromatograma na raia de emissão a 777,2 nm (superior). Cella de detecção de quartzo; atribuição dos picos e massas de analitos idênticas às das Figuras 3.2 e 3.3.

Observa-se na figura um pico para o  $\text{CCl}_4$  (cerca de 12 ng de cloro); não são visíveis outros picos. Outros ensaios mostraram sinal para massas de bromo (de  $\text{PhBr}$ ) da ordem de alguns ng; para não-halogenados, os picos eram menores ou não visíveis. Comparando-se diversas celas de detecção, a resposta diminuía na ordem alumina > quartzo >> nitreto de boro. Isto indica que neste protótipo a raia de emissão de sódio é seletiva para halogênios. Comparando-se os diversas celas de detecção, determinou-se que a resposta diminuía na ordem alumina > quartzo >> BN.

Estas observações indicam que neste protótipo a raia de emissão de sódio é seletiva para halogenados. A seletividade desta raia de emissão para halogenados foi quantificada através do parâmetro numérico seletividade molar,  $SeI$ , definido como <sup>4</sup>:

$$SeI = \frac{R_x}{R_{Ref}} \times \frac{n_{Ref}}{n_x} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $R_x$  é o sinal (área ou altura do pico cromatográfico) medido para  $n_x$  moles do elemento químico em exame (no caso, cloro ou bromo) provenientes de um composto

de teste e  $R_{Ref}$  o sinal, medido na mesma raia de emissão, para  $n_{Ref}$  moles de um elemento químico de referência. Via de regra as seletividades são calculadas em relação ao carbono. As seletividades molares foram medidas cromatografando-se uma solução metanólica contendo  $CCl_4$ , o-diclorobenzeno (o- $PhCl_2$ ) e PhBr (compostos de teste), e como compostos de referência PhMe e n- $C_{10}H_{22}$ . As concentrações nesta solução foram ajustadas de modo que as massas de halogênio (no caso de  $CCl_4$ , o- $PhCl_2$  e PhBr) ou carbono (PhMe e n- $C_{10}H_{22}$ ) detectadas fossem da ordem de 35 ng. Empregaram-se as mesmas condições operacionais já citadas para os trabalhos nas raia de carbono, e cela de detecção de alumina. As seletividades molares, calculadas para todas combinações de halogenados e compostos não-halogenados de referência, são mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Seletividades molares  $Sel$ / bromo-carbono e cloro-carbono com PhBr,  $CCl_4$  e o- $PhCl_2$  como compostos de teste e n- $C_{10}H_{22}$  e PhMe como compostos de referência.

Elementos	Compostos:		Sel
	Teste	Referência	
Br / C	PhBr	n- $C_{10}H_{22}$	12,1
Cl / C	$CCl_4$	n- $C_{10}H_{22}$	25,4
Cl / C	o- $PhCl_2$	n- $C_{10}H_{22}$	20,2
Br / C	PhBr	PhMe	4,2
Cl / C	$CCl_4$	PhMe	8,8
Cl / C	o- $PhCl_2$	PhMe	7,0

As seletividades molares em 589,0 nm são muito menores que as referidas para as raia convencionais de emissão destes halogênios (e.g., 25000 para cloro <sup>4</sup>).

### 3.5 - Resposta do Protótipo #1 na Raia de Emissão de Hidrogênio.

Os resultados dos testes iniciais do Protótipo #1 na raia de emissão de hidrogênio não foram satisfatórios. Devido à contaminação do hélio disponível por compostos hidrogenados, o sinal de fundo e o ruído a 656,3 nm era extremamente alto. A resposta para os compostos testados era negativa, possivelmente devido à supressão da emissão de fundo causada pela diminuição da temperatura do plasma quando da eluição dos analitos. Este problema foi sanado introduzindo na linha de alimentação de hélio um "trap" adicional contendo carvão ativo resfriado por nitrogênio líquido. Após a instalação deste dispositivo, foram conseguidos cromatogramas de boa qualidade na raia de emissão de hidrogênio (Figura 3.9). Empregaram-se os mesmos parâmetros operacionais e analitos dos ensaios nas raia de emissão de carbono, tendo sido testadas celas de detecção de quartzo.

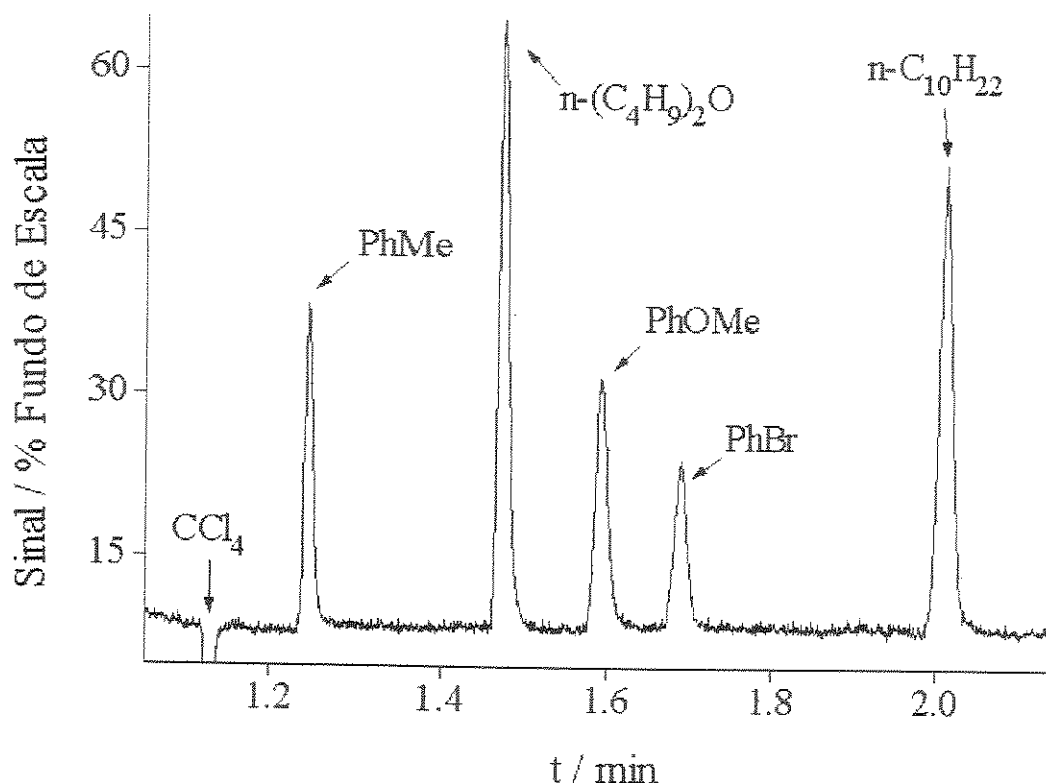


Figura 3.9 - Cromatograma na raia de hidrogênio a 656,3 nm para  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PhMe}$  (2,5 ng de hidrogênio),  $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  (4,9 ng H),  $\text{PhBr}$  (1,9 ng H),  $\text{PhOMe}$  (2,5 ng H) e  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  (4,9 ng H).

A eluição de  $\text{CCl}_4$  (único soluto não hidrogenado da mistura de teste) provoca o aparecimento de um pico negativo no cromatograma. Isto é um indício que a seletividade nesta raia do Protótipo #1 é alta - qualquer sinal espúrio deste analito foi encoberto pela supressão do sinal de fundo da raia de emissão quando de sua eluição. Porém, esta resposta negativa não permitiu a quantificação da seletividade como feito para halogenados na raia de emissão de sódio.

O comportamento de curvas analíticas na raia de emissão de hidrogênio obtidos em sistemas CG-PIM têm sido relatado como não-linear<sup>66</sup>. Por isto, tais curvas foram construídas usando-se o Protótipo #1, buscando evidências dessa não-linearidade. Nestes estudos procurou-se também avaliar a influência do ruído sobre os dados cromatográficos. Para tal, foram comparadas curvas construídas com cromatogramas submetidos a dois algoritmos de filtragem digital (por médias móveis e por mínimos quadrados parciais<sup>108</sup>) com curvas obtidas dos mesmos cromatogramas sem filtragem de ruído.

Duas equações matemáticas foram testados para as curvas analíticas  $R_H$  (resposta na raia de hidrogênio) versus  $m_H$  (massa de hidrogênio): um polinômio de segundo grau (P2) <sup>66</sup> com a forma

$$R_H = A \cdot m_H^2 + B \cdot m_H + C \quad (\text{Equação 3.3})$$

e uma função exponencial (EXP) dada por

$$R_H = A \cdot \{1 - \exp[(B - m_H) \cdot C]\} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em ambas equações,  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os coeficientes de ajuste.

A função EXP foi proposta na tentativa de se encontrar uma representação consistente com o comportamento genérico esperado para detectores que tendam a saturar com o aumento das massas dos analitos.. Isto se justificaria pelo comportamento da primeira derivada  $S$  desta equação, que equivale ao fator de resposta obtido em curvas analíticas lineares:

$$S = A \cdot C \cdot \exp[(B - m_H) \cdot C] \quad (\text{Equação 3.5})$$

Com o aumento massa de hidrogênio o termo exponencial desta equação tende a zero e, portanto, a resposta do detector torna-se constante - o que é coerente com a esperada saturação do sinal para grandes massas de analito.

Valores experimentais de  $R_H$  foram obtidos cromatografando-se soluções metanólicas dos mesmos compostos usados nos ensaios nas raias de emissão de carbono (exceto  $\text{CCl}_4$ ). As faixas de massas de hidrogênio estudadas foram 0,4 ng a 2,5 ng (PhMe), 0,8 ng a 4,9 ng ( $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ), 0,3 ng a 1,9 ng (PhBr), 0,4 ng a 2,5 ng (PhOMe) e 0,8 ng a 4,9 ng ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ). No caso de P2, os coeficientes de ajuste foram estimados por regressão, com a técnica convencional de mínimos quadrados <sup>109</sup>. Os coeficientes de EXP foram calculados através do algoritmo *Simplex* de minimização <sup>110</sup>, incorporado a um programa escrito em Pascal. A Tabela 3.6 mostra os coeficientes de ajuste e coeficientes de correlação  $r$  para as curvas analíticas construídas com as equações P2 e EXP, bem como os interceptos para as curvas EXP.

Foi feita uma análise estatística para verificar se as equações P2 e EXP são equivalentes para fins de interpolação analítica. Calcularam-se as diferenças absolutas entre as áreas interpoladas com as curvas P2 e EXP para cada analito e condição de filtragem de ruído. A média destes valores para cada composto e condição de filtragem foi submetida ao teste  $t$  de Student por pares <sup>107</sup>, para verificar se existia diferença significativa entre as áreas interpoladas pelos duas equações. O mesmo foi feito com

os interceptos das curvas P2 e EXP. A Tabela 3.7 lista os coeficientes  $t$  de Student por pares obtidos nesta avaliação.

Tabela 3.6 - Coeficientes de ajuste  $A$ ,  $B$  e  $C$  e coeficientes de correlação  $r$  para as curvas analíticas P2 e EXP, e interceptos  $I$  para as curvas analíticas EXP.

		PhMe		n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O		PhOMe		PhBr		n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
		EXP	P2	EXP	P2	EXP	P2	EXP	P2	EXP	P2
	s/f <sup>a</sup>	11,85	0,15	23,26	-0,11	8,14	-1,10	5,64	-0,29	19,31	-0,13
A	MM	9,42	-0,22	23,06	-0,15	10,40	-0,61	6,35	-0,22	24,34	-0,10
	QP	14,77	-0,13	18,06	-0,18	11,38	-0,49	6,56	-0,17	23,68	-0,12
	s/f	0,01	1,29	0,14	2,61	0,27	5,59	0,43	2,42	0,28	2,75
B	MM	0,00	2,33	0,00	2,82	0,04	4,01	0,04	1,93	0,03	2,53
	QP	-0,06	2,17	0,18	3,11	0,05	3,84	0,03	1,80	0,12	2,72
	s/f	0,19	0,49	0,11	-0,33	0,65	-1,41	0,43	-0,90	0,15	-0,65
C	MM	0,26	0,04	0,12	-0,17	0,38	-0,22	0,30	-0,11	0,11	0,03
	QP	0,15	0,15	0,18	-0,43	0,35	-0,14	0,31	0,06	0,12	-0,27
	s/f	-0,02		-0,37		-1,54		-1,12		-0,83	
I	MM	0,00	b	0,00	b	-0,14	b	-0,07	b	-0,09	b
	QP	0,14		-0,60		-0,19		-0,06		-0,32	
	s/f	0,9927	0,9989	0,9985	0,9985	0,9985	0,9991	0,9989	0,9989	0,9927	0,9858
r	MM	0,9967	0,9966	0,9996	0,9997	0,9983	0,9984	0,9997	0,9997	0,9980	0,9979
	QP	0,9966	0,9967	0,9998	0,9998	0,9981	0,9981	0,9986	0,9987	0,9983	0,9982

Notas:

a) s/f = sem filtragem de ruído; MM = filtragem por médias móveis; QP = filtragem por mínimos quadrados parciais;

b) os interceptos das curvas P2 são numericamente iguais ao coeficiente de ajuste C.

Tabela 3.7 - Coeficientes  $t$  de Student por pares das diferenças entre as áreas interpoladas pelas Equações EXP e P2 para cada analito e condição de filtragem e coeficientes  $t$  de Student por pares das diferenças entre interceptos ( $I$ ) das Equações EXP e P2.

	PhMe	n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	PhOMe	PhBr	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	I
$\nu$ <sup>a</sup>	5	5	5	5	5	4
s/f	0,04 <sup>b</sup>	0,08	0,00	0,02	0,12	5,82
MM	0,00	0,39	0,44	0,48	0,01	0,41
QP	0,14	0,00	0,01	0,08	0,38	2,48

Notas:

a)  $\nu$  = número de graus de liberdade;

b) valores críticos do coeficiente  $t$  com 95 % de confiabilidade: 2,57 ( $\nu = 5$ ) e 2,78 ( $\nu = 4$ ).

Os coeficientes  $t$  da Tabela 3.7 para cada composto variam de 0,00 a 0,48 e são todos menores do que o valor crítico de 2,57. Isto indica que para cada um dos compostos e faixas de massas de hidrogênio estudados as interpolações com P2 e EXP são equivalentes, independentemente das curvas serem resultantes de dados filtrados ou não. A última coluna desta tabela possibilita determinar sob quais condições os interceptos obtidos por P2 e EXP são iguais. Para as curvas provenientes

de dados submetidos à filtragem de ruídos por médias móveis e mínimos quadrados parciais, os valores de  $t$  são menores que o valor crítico, indicando que os interceptos das curvas P2 e EXP são estatisticamente iguais. Entretanto, os interceptos das curvas P2 e EXP obtidas de cromatogramas sem filtragem de ruídos são diferentes ( $t = 5,82$ ) ao nível de 95 % de confiabilidade. Estes dados mostram que na faixa de massas de hidrogênio testada, a resposta do Protótipo CG-PIM é satisfatoriamente descrita tanto pela equação P2 quanto por EXP. Também fica evidenciado que a filtração de ruído é necessária para assegurar confiabilidade em extrapolações para massas pequenas de hidrogênio (e.g., na estimativa de limites de detecção). A consistência destas afirmações pode ser visualizada nas Figuras 3.10 e 3.11, que mostra as curvas analíticas para  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  obtidas para dados sem filtragem de ruído e com filtragem por médias móveis, com os modelos P2 e EXP.

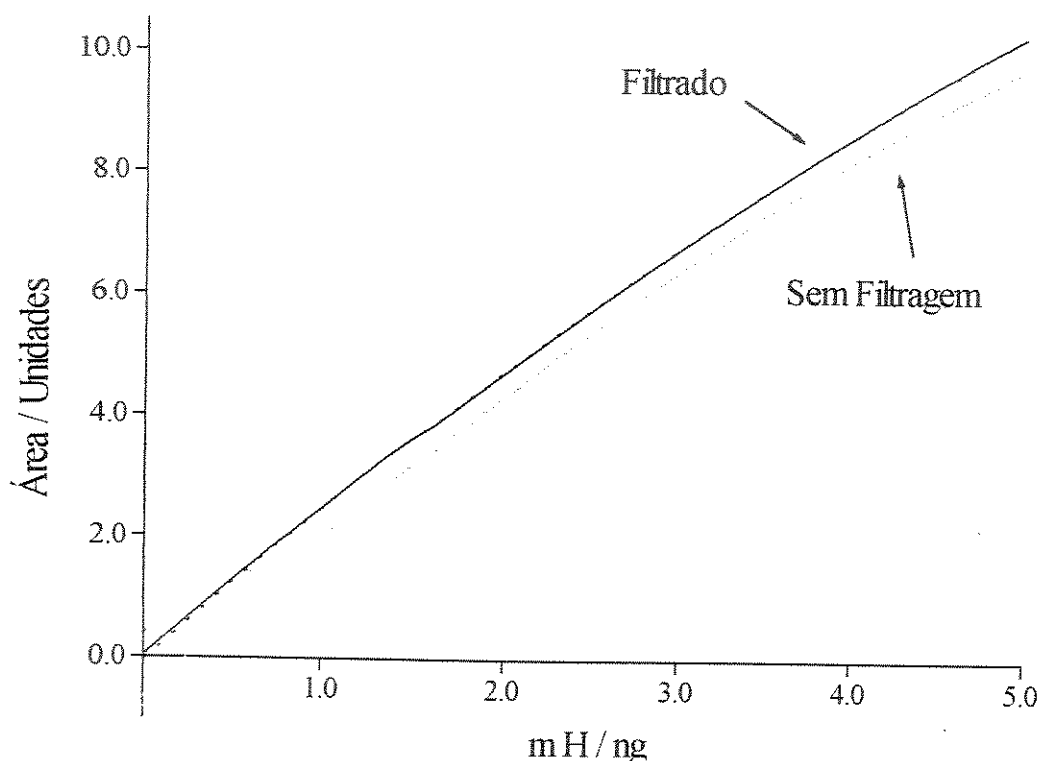


Figura 3.10 - Curvas analíticas P2 (linha cheia) e EXP (linha pontilhada) em 656,3 nm para  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ .

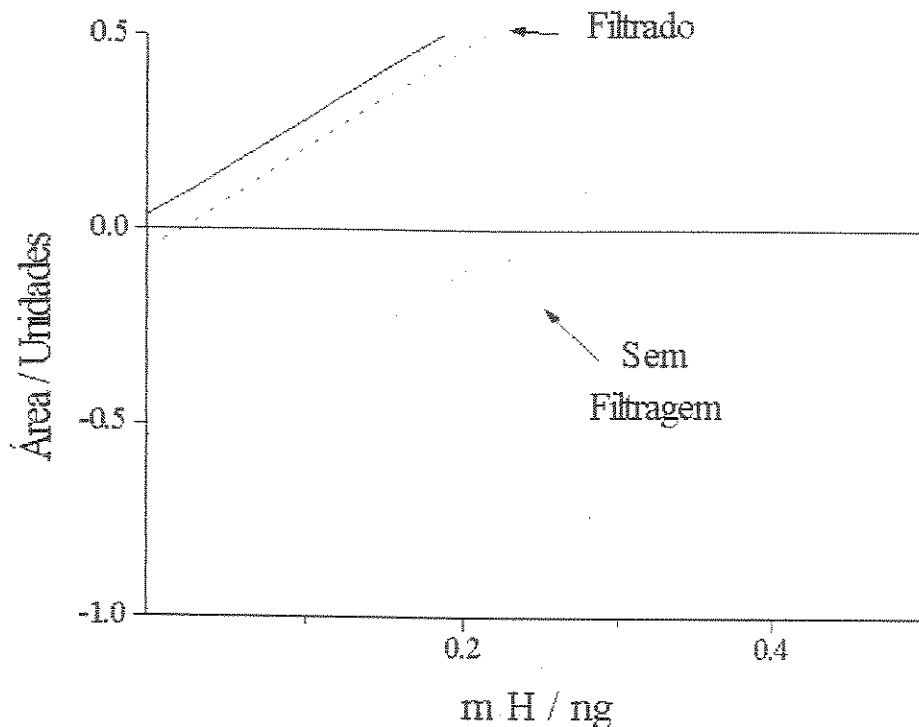


Figura 3.11 - Expansão das curvas analíticas da Figura 3.10 na região de massas baixas de hidrogênio.

Pode-se considerar que as curvas P2 e EXP se sobrepõem. Como se pode ver na Figura 3.10, em que os valores das áreas são extremamente pequenos. Na Figura 3.11, percebe-se que os interceptos das curvas obtidas de dados com filtragem de ruído se aproximam mais da origem dos eixos do que os das curvas dos dados não filtrados.

Uma investigação adicional dos efeitos do ruído e da sua filtragem sobre a confiabilidade das curvas analíticas na raia de emissão de hidrogênio foi conduzida com o auxílio de parâmetros adicionais: o coeficiente médio de correlação ( $r_m$ ) e a variação absoluta dos interceptos após filtragem ( $\Delta I$ ). O parâmetro  $r_m$  é a média dos cinco coeficientes de correlação dos compostos testados. O parâmetro  $\Delta I$  é definido pela Equação 3.6:

$$\Delta I = 100 \cdot \left( \frac{|I_f| - |I_{nf}|}{|I_{nf}|} \right) \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde  $I_f$  é o intercepto da curva obtida para um composto após filtragem e  $I_{nf}$  o correspondente intercepto da curva sem filtragem. O parâmetro  $\Delta I$  quantifica o efeito da filtragem e do ruído sobre os interceptos. Para cada condição de filtragem e modelo

calcularam-se os cinco valores de  $\Delta I$  (um para cada analito) e, a partir destes dados, suas médias  $\langle \Delta I \rangle$  e intervalos com 95 % de confiabilidade. A Tabela 3.8 lista os valores de  $r_m$  e  $\langle \Delta I \rangle$  obtidos.

Tabela 3.8 -Coeficientes médios de correlação  $r_m$ , variações absolutas médias dos interceptos após filtragem de ruído  $\langle \Delta I \rangle$  e respectivos intervalos com 95 % de confiabilidade, para curvas analíticas na raia de emissão de hidrogênio.

	Curvas EXP			Curvas P2		
	s/f	MM	QP	s/f	MM	QP
$r_m$	$0.9982 \pm 0.0008$	$0.9985 \pm 0.0024$	$0.9983 \pm 0.0005$	$0.9988 \pm 0.0004$	$0.9985 \pm 0.0024$	$0.9983 \pm 0.0009$
$\Delta I$ , %	a	$-91 \pm 5$	$-43 \pm 62$	a	$-88 \pm 7$	$-68 \pm 37$

Nota:

a) não aplicável.

Considerando os seis valores de  $r_m$  da Tabela 3.8 e seus intervalos de 95 % de confiabilidade, conclui-se que eles são estatisticamente iguais, pois os seus intervalos de confiabilidade se sobrepõem. Assim, os coeficientes de correlação da Tabela 3.6 são equivalentes e pode-se afirmar que, nas condições experimentais usadas a consistência das equações de ajuste não é alterada pela presença de ruído ou sua filtragem, qualquer que seja o algoritmo usado.

Os valores negativos de  $\langle \Delta I \rangle$  e seus intervalos de confiança para as curvas provenientes de dados tratados por médias móveis mostram que a aplicação deste algoritmo de filtragem de ruídos reduz significativamente o valor absoluto dos interceptos, com o que as curvas tendem a passar mais próximas da origem dos eixos. Com a filtragem por mínimos quadrados, apenas os interceptos das curvas P2 se aproximam significativamente da origem. Estes resultados podem ser explicados considerando os efeitos do ruído sobre o algoritmo de análise de dados cromatográficos empregado. Neste software, a detecção de início e final dos picos cromatográficos é feita por análise das derivadas do sinal em relação ao tempo. Em presença de ruído, a detecção do início de um pico é atrasada e a alocação do final adiantada, resultando na perda de uma fração de área. Assim, a remoção de ruído com um filtro digital aumenta a confiabilidade das áreas obtidas e das correspondentes curvas analíticas. Os melhores resultados obtidos com o filtro de médias móveis são esperáveis, já que ele é mais eficiente na remoção de ruído <sup>111</sup>.

A possibilidade da presença de efeitos estruturais sobre o sinal na raia de emissão de hidrogênio foi verificada considerando o comportamento dos fatores de resposta S. Como os dois modelos propostos para descrição numérica dos resultados experimentais são equivalentes, as considerações seguintes se basearam na equação

P2, por sua simplicidade. Sendo a resposta não-linear com a massa de hidrogênio, o fator de resposta é uma função de  $m_H$  - no caso, uma reta com a forma  $S = A \cdot m_H + B$ . Com esta equação e a partir dos coeficientes de ajuste para cada composto foram calculados os fatores de resposta extrapolados para  $m_H = 0$ ,  $S_0$ . A Tabela 3.9 mostra os valores de  $S_0$  para os compostos de teste, assim como as razões estequiométricas entre número de átomos de carbono e de hidrogênio presentes em suas fórmulas.

Tabela 3.9 - Fatores de resposta extrapolados para massa de hidrogênio zero,  $S_0$ , em unidades de  $\text{área} \cdot \text{ng}^{-1}(\text{H})$  e respectivos intervalos com 95 % de confiabilidade, e razões C / H para os compostos testados na raia de emissão de hidrogênio.

Composto	RazãoC/H	$S_0$
PhOMe	0,88	$1,9 \pm 0,1$
PhMe	0,88	$2,3 \pm 0,5$
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,45	$2,5 \pm 0,5$
n-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	0,44	$2,8 \pm 0,2$
PhBr	1,20	$4,0 \pm 0,6$

Fica claro na tabela acima que o bromobenzeno tem um comportamento bastante distinto dos demais compostos testados - considerados os intervalos de confiabilidade, não se podem apontar diferenças entre os demais fatores de resposta. Estes dados indicam, para pelo menos um composto, uma possível dependência entre a estrutura do analito e o sinal na raia de hidrogênio. A confirmação desta observação demandaria testes com um elenco maior de solutos.

### 3.6 - Desempenho do Protótipo #1: Considerações Finais.

Os resultados da avaliação do Protótipo #1 foram pouco satisfatórios, exceto na raia de hidrogênio. As principais deficiências foram baixa sensibilidade na raia de emissão de carbono, ausência de seletividade nas raia de emissão de halogênios, emissão em comprimentos de onda onde não se esperaria sinal analítico (sódio, oxigênio) e degradação rápida das celas de detecção.

As observações realizadas mostram que as deficiências do Protótipo #1 podem ser causadas por interações entre o material eluido e as paredes das celas de descarga; efeitos similares têm sido reportados na literatura <sup>46</sup>. Uma possível explicação para o sinal de compostos de carbono não-oxigenados na raia de emissão de oxigênio a 777,2 nm é de que, por interação entre os fragmentos e as paredes das celas seriam formados óxidos de carbono, que ao serem introduzidos no plasma originariam a emissão a 777,2 nm. Esta idéia concorda com o fato de que o sinal na raia de oxigênio é maior em celas de quartzo (um material oxigenado) do que em celas de BN. No caso

da emissão para halogenados na raia de sódio, supôs-se que o cloro ou o bromo atomizados interagiriam com as impurezas das paredes da cela, formando haletos de sódio, que seriam volatilizados e introduzidos no plasma. Esta suposição está de acordo com o fato de que o sinal de fundo na raia de sódio (e possivelmente o seu teor no material das celas) é alto nas celas de alumina, menor em celas de quartzo e fraco nas celas de BN - de acordo com a ordem da resposta nestas celas. Outra causa que também poderia contribuir com o funcionamento deficiente deste protótipo seria a emissão de "contínuo" causada pela incandescência de material carbonizado depositado nas paredes das celas de descarga. Isto explicaria a falta de seletividade.

Foram feitas diversas tentativas para resolver as deficiências do Protótipo #1 (testes com hélio de diferentes procedências e troca de componentes do sistema de geração de plasma, dentre outros). Concluiu-se que a fonte de microondas, por razões desconhecidas não se acoplava com os demais componentes do sistema. Como não se evoluiu desta suposição o seguimento dos trabalhos ficou condicionado à obtenção de outra fonte de microondas. O uso do Protótipo #1 indicou que poderiam ser feitos diversos aprimoramentos num equipamento operacional; assim, optou-se pela montagem de um novo protótipo.

## **4 - Montagem e Interfaceamento e Testes Preliminares do Protótipo #2.**

### **4.1 - Blocos Funcionais do Protótipo #2.**

#### **4.1.A - Sistema de Geração de Plasma.**

Consiste de uma fonte de microondas GMW 24-303DR (AHF Analysentechnik, Tubingen, RFA) e uma cavidade ressonante "Enhanced Beenaker" TM<sub>010</sub>. Este modelo de cavidade tem características operacionais melhores que do Protótipo #1<sup>67</sup>, permitindo a obtenção de plasmas estáveis e analiticamente úteis numa faixa ampla de potências de microondas e vazões de hélio. O ajuste de impedância entre a cavidade e a fonte é feito por dois sintonizadores (um capacitivo e um dielétrico) montados no corpo da cavidade e aos quais foram adaptadas escalas graduadas, para permitir ajustes controlados e reprodutivos de sintonia. Nos testes preliminares de performance do protótipo durante sua montagem empregaram-se celas de detecção de quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{externo}} = 3 \text{ mm}$ ) encamisadas em tubos de quartzo com  $\varnothing_{\text{externo}} = 1/4"$ , celas de cerâmica com  $\varnothing_{\text{interno}} = 3 \text{ mm}$  e uma tocha de plasma de fluxo concêntrico.

#### **4.1.B - Linha de Transferência e Pré-Aquecimento de Hélio.**

Foram feitas modificações e aperfeiçoamentos substanciais nestas partes em relação ao Protótipo #1. Como a cavidade usada no Protótipo #2 tem uma rosca em sua parede traseira para conexão de tochas de plasma de fluxo concêntrico, foi projetado um adaptador para o seu uso com celas de detecção simples. Este consiste em duas peças de latão de  $3/8"$ : na peça traseira é conectada a ponta da coluna cromatográfica e é feita a alimentação de hélio; a peça dianteira tem duas roscas: uma fixa a cela à peça traseira, e outra conecta o conjunto à cavidade (Figura 4.1).

A linha de transferência deste protótipo foi aperfeiçoada em relação ao modelo usado anteriormente. Ela consiste em um tubo de cobre com  $\varnothing_{\text{externo}} = 1/4"$  e aproximadamente 15 cm de comprimento, no qual foi feito um rasgo longitudinal, formando uma canaleta. Uma ponta desta canaleta é encaixada no adaptador acima descrito e a outra introduzida no interior do forno do cromatógrafo. A seção da coluna cromatográfica entre a parede do cromatógrafo e a cela de detecção passa por dentro da canaleta, que é isolada do ambiente com uma manta de lã de rocha (Figura 4.2). Como a extremidade da canaleta de cobre fica em contato com o ar do interior do forno ela se aquece, prevenindo a condensação de eluatos na parte da coluna

cromatográfica entre o cromatógrafo e a cela de detecção. Este arranjo introduz uma simplificação considerável tanto em relação ao projeto usado no Protótipo #1 quanto a protótipos similares da literatura, por dispensar o uso de componentes elétricos adicionais para o seu aquecimento.

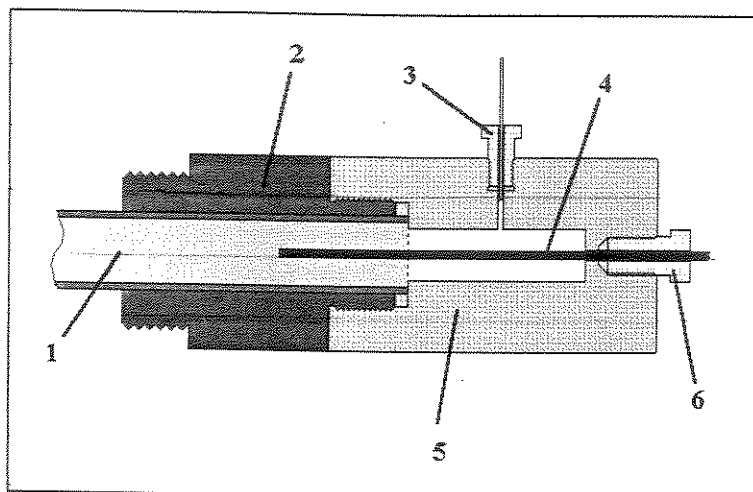


Figura 4.1 - Corte transversal do adaptador para celas de detecção do Protótipo #2:

- 1- cela de detecção;
- 2 - peça frontal;
- 3 - conexão e tubo para alimentação de hélio;
- 4 - coluna cromatográfica capilar;
- 5 - peça traseira;
- 6 - conexão da coluna cromatográfica.

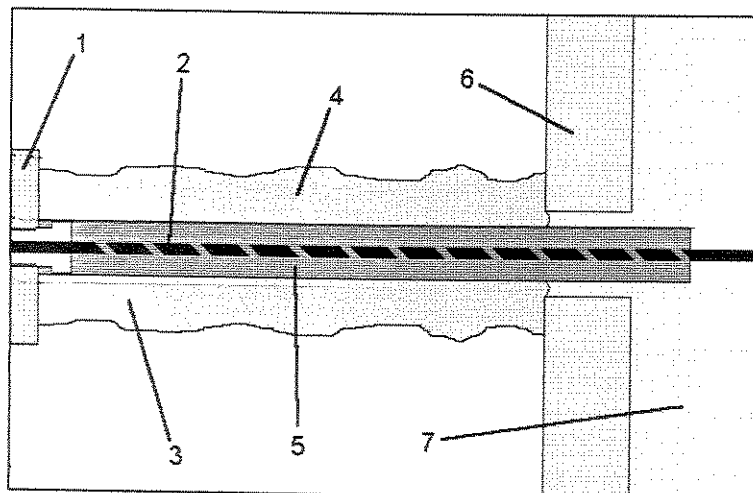


Figura 4.2 - Corte transversal da linha de transferência do Protótipo #2 (fora de escala):

- 1- adaptador para cela de detecção (Figura 4.1);
- 2 - coluna cromatográfica capilar;
- 3 e 4 - manta de lã de rocha;
- 5 - canaleta de cobre;
- 6 - parede do forno do cromatógrafo;
- 7 - interior do forno do cromatógrafo.

A linha de alimentação de hélio (Figura 4.3) também foi construída em tubo de cobre de  $1/8"$ , e alimenta simultaneamente o cromatógrafo e o detector. Considerando a experiência com o Protótipo #1, quando impurezas do hélio - especialmente umidade - causaram problemas (plasma contaminado por hidrogênio e corrosão interna nos tubos da parte aquecida da linha de alimentação), foi dada especial atenção à purificação do gás. Instalaram-se "traps" de grande volume (ca. 750 mL) com Drierite e peneira molecular 4A para eliminação de umidade do gás; após a derivação de alimentação do cromatógrafo, inseriram-se outros "traps" menores (ca. 100 mL) com peneira molecular 13X e carvão ativo, para eliminação de outras impurezas (e.g., hidrocarbonetos). O pré-aquecimento do hélio é realizado passando-o por uma espiral de 60 cm de tubo de aço de  $1/16"$ , que envolve um cartucho de aquecimento de 70 W.

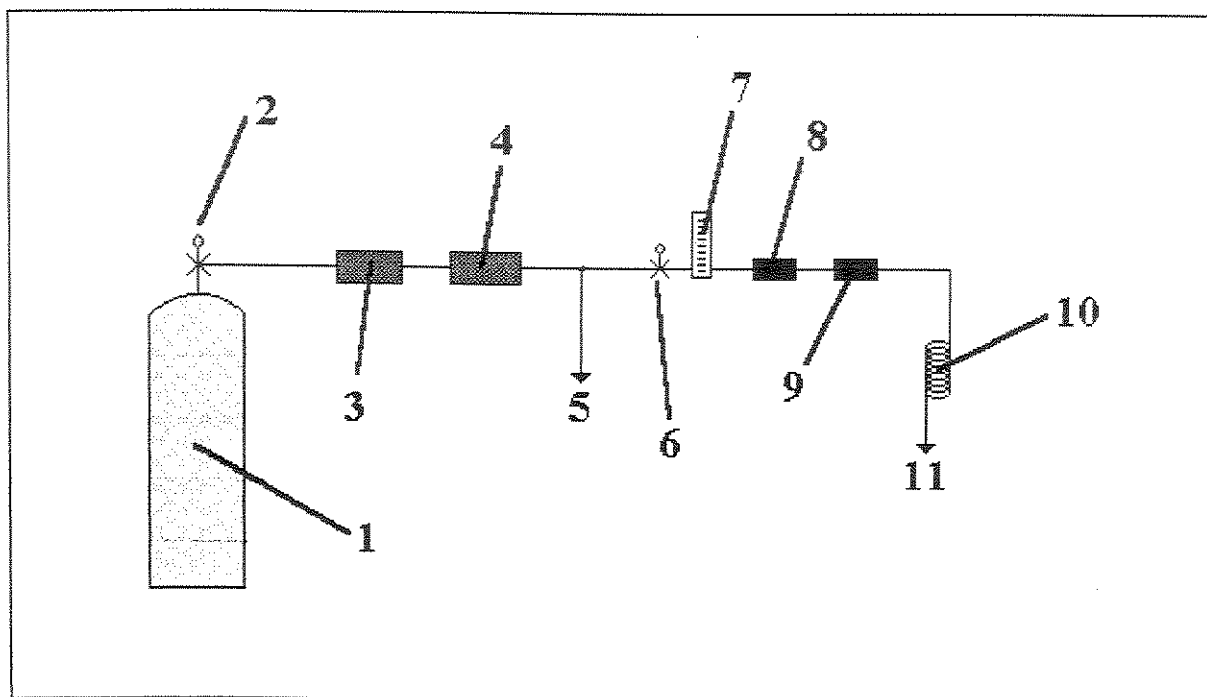


Figura 4.3 - Esquema da linha de alimentação de hélio do Protótipo #2:

- 1- cilindro de hélio;
- 2 - regulador de pressão de dois estágios;
- 3 - "trap" de Drierite;
- 4 - "trap" de peneira molecular 4A;
- 5 - derivação para alimentação do cromatógrafo;
- 6 - manômetro e válvula de agulha para regulagem de vazão;
- 7 - rotâmetro;
- 8 - "trap" de peneira molecular 13X;
- 9 - "trap" de carvão ativo;
- 10 - espiral para pré-aquecimento do hélio (cartucho de aquecimento omitido);
- 11 - saída para alimentação do plasma.

Montou-se um circuito elétrico (Figura 4.4) para aquecimento controlado do hélio e do adaptador para cela de detecção. A corrente para o cartucho de pré-aquecimento do hélio vem de um transformador com saída de 30 V que aquece o conjunto (cartucho + espiral de aquecimento) a 225° C. Para o aquecimento do adaptador ele foi envolvido em um bloco de alumínio onde foi adaptado um cartucho de aquecimento de 50 W e um termopar tipo K, ligados a um módulo controlador de temperatura 344-120 (RS Components, Northants, Inglaterra).

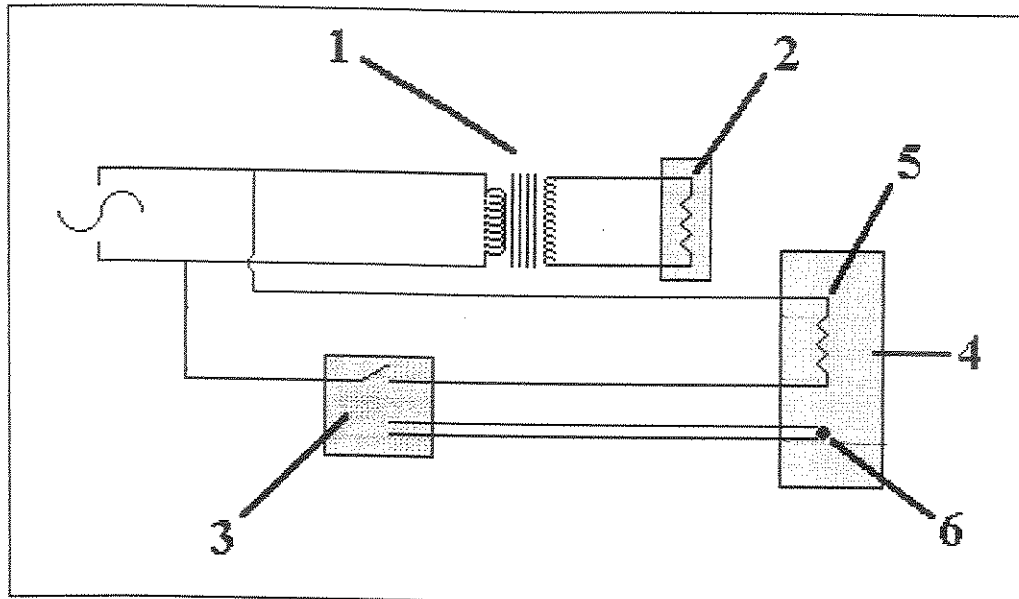


Figura 4.4 - Circuito elétrico para aquecimento de componentes do Protótipo #2:

- 1- transformador de 30 V;
- 2 - cartucho para pré-aquecimento do hélio;
- 3 - módulo de controle de temperatura RS;
- 4 - bloco de alumínio envolvendo o adaptador para cela de detecção;
- 5 - cartucho para aquecimento do adaptador para cela de detecção;
- 6 - termopar tipo K.

#### 4.1.C - Sistema Ótico.

Um monocromador Multispec (Oriol, Stratford - CT, USA) (12,5 cm de caminho ótico, fendas de entrada e saída variáveis e grade de difração holográfica de 1200 L/mm) e uma fotomultiplicadora 77344 (Oriol). A focagem da emissão do plasma na fenda de entrada do monocromador é feita com uma lente de sílica fundida com  $f = 15$  cm. O sistema ótico e a cavidade foram montados sobre um trilho ótico 11190 (Oriol) com carros para ajuste posicional X-Y-Z. Comparado ao Protótipo #1, este arranjo permite alinhamento ótico mais fácil e reprodutível.

#### 4.1.D - Condicionamento e Tratamento do Sinal Cromatográfico.

O sinal é amplificado por um módulo eletrônico 7070 (Oriol), que também fornece alta tensão para a fotomultiplicadora, e é digitalizado por um conversor A/D de 12 bits DT-2801A (Data Translation, Marlboro - MA, USA). Este conversor tem oito canais para entrada de sinal analógico, um amplificador operacional interno com ganhos de  $2^0$  a  $2^3$  e relógio interno programável. Para compatibilizar a saída do módulo 7070 com a entrada do conversor A/D, foi montado no laboratório um circuito eletrônico (Figura 4.5) baseado num amplificador operacional de instrumentação OP-07 (RS Components). Este circuito amplifica o sinal de saída do módulo 7070 em cem vezes. Para o controle do conversor e coleta dos dados digitalizados foi escrito um programa em Pascal.

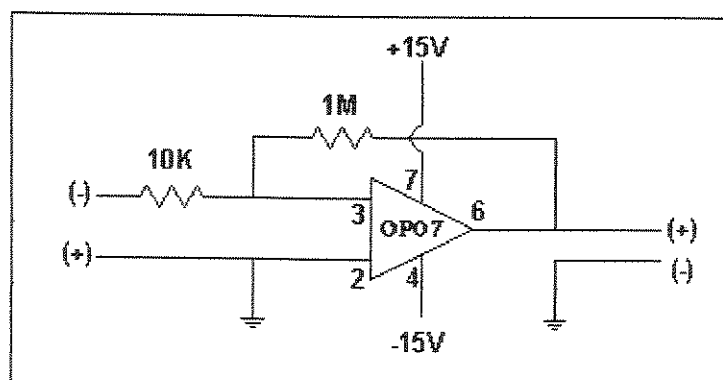


Figura 4.5 - Circuito de pós-amplificação de sinal do Protótipo #2.

## 4.2 - Avaliação do Conversor A/D e do Software de Controle e Coleta de Dados.

O conversor DT-2801A tem características bastante diferentes daquele usado no Protótipo #1. Assim, foi escrito software de controle e coleta de dados apropriado, desenvolvido a partir daquele empregado no Protótipo #1. Como o funcionamento deste conversor ainda não havia sido testado, também foram avaliadas a exatidão das suas taxas de coleta, ganhos do amplificador interno e os níveis de ruído introduzidos por ele no sinal. Para o desenvolvimento do software e para os testes, o dispositivo foi conectado a um microcomputador 486 DLC-40.

### 4.2.A - Software de Coleta de Dados Cromatográficos.

Todo o software foi escrito em Pascal, usando o compilador Turbo Pascal 5.5 (Borland Corp., Scotts Valley, USA), e funciona em MS-DOS 6.2. Foram escritos dois programas: um "driver" com rotinas para controle do conversor DT-2801A, e um programa de coleta de dados para cromatografia que usa este "driver". As listagens destes programas se encontram no apêndice no final deste trabalho.

i) "*Driver*" de Controle do Conversor A/D. Este módulo permite configurar os parâmetros operacionais do conversor e realiza a coleta do sinal digitalizado. Ele é uma biblioteca que pode ser acessada por qualquer programa escrito com Turbo Pascal e incorpora as seguintes funções e sub-rotinas:

- Sub-Rotina *Reset\_Board*. Quando invocada, reinicializa todos os parâmetros operacionais do cartão A/D e encerra qualquer atividade de conversão em andamento. Ela prepara o conversor para receber uma nova configuração, devendo sempre ser usada pelos programas de aquisição antes de iniciar o processo de configuração da placa.

- Sub-Rotina *Configure\_Board*. Permite selecionar o canal de entrada do sinal, o ganho do amplificador interno e a taxa de aquisição. Todos os canais de entrada e níveis de amplificação disponíveis pelo conversor podem ser selecionados. A taxa de aquisição é ajustada selecionando o número de ciclos do relógio interno entre duas conversões (1,25  $\mu$ s por ciclo). Qualquer valor entre 2 e 65635 ciclos por conversão (correspondentes a taxas de aquisição entre 400 KHz e 12,2 Hz) pode ser escolhido.

- Sub-Rotina *Start\_Conversion*. Prepara o conversor para ler o sinal analógico no canal selecionado pela sub-rotina *Configure\_Board*, devendo ser chamada pelos programas de digitalização imediatamente antes do início do ciclo de conversões A/D.

- Função *Read\_Data*. Lê um sinal digitalizado e passa-o para uma variável tipo "word" (inteiro entre 0 e 65535). O conversor envia os bytes alto e baixo do sinal digitalizado para um endereço apropriado da memória (usualmente 2ECh); quando um dado é disponível para leitura, uma mensagem é enviada para o endereço de "status" da placa (2EDh).

- Sub-Rotina *End\_Conversion*. Encerra o processo de conversão e limpa as todas as variáveis de controle do conversor.

Além destas rotinas, o "driver" incorpora como constantes os endereços e códigos de comandos numéricos requeridos para a operação do DT-2801A. Após compilação, ele ocupa 3,2 Kb de memória.

ii) *Programa de Coleta de Dados Cromatográficos*. Este programa emprega o "driver" descrito acima para coletar, mostrar em tela e gravar em disco cromatogramas digitalizados provenientes do Protótipo #2. Ele têm características próximas a muitos programas similares comerciais (e.g., controle de parâmetros analíticos via "menu" e desenho de cromatogramas em tela em tempo real). Os seguintes recursos são acessíveis no "menu" do programa:

- Controle dos Parâmetros de Aquisição. Podem ser ajustados o ganho do amplificador interno, tempo de corrida cromatográfica, taxa de coleta de sinal, velocidade de plotagem do cromatograma na tela e diretório para salvamento de dados. Taxas de coleta de 1 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 20 Hz, 50 Hz e 100 Hz (típicas em Cromatografia Gasosa) são permitidas. O conversor é configurado para realizar aquisição com uma taxa de 200 Hz, independente do valor selecionado. Para fornecer a taxa de coleta desejada, um número adequado de sinais brutos é lido com esta taxa básica e o sinal final é gerado pela média destes sinais brutos. Este procedimento é mais conveniente que a coleta direta na taxa selecionada, funcionando como um filtro de ruído em tempo real.

- Ajuste de Posição da Linha de Base. Quando selecionado este recurso, o sinal lido pelo conversor é continuamente apresentado em uma escala analógica de 0 % a 100 % do fundo de escala na tela do computador, para facilitar o acerto da posição da linha de base antes de uma corrida cromatográfica.

- Medida de Nível de Ruído do Sinal. Este parâmetro raramente é acessível em pacotes comerciais de software; porém, o seu conhecimento é obrigatório na avaliação de diversas características do sistema analítico (e.g., limites de detecção). A medida é

feita coletando 60 s de sinal, com a taxa e o ganho selecionados; este conjunto de dados é usado para calcular o ruído quadrático médio (RMS = root mean squared).

- Corrida Cromatográfica. O início da coleta de sinal é sincronizável com a injeção de amostra através de um sinal sonoro emitido pelo microcomputador. Os dados digitalizados são provisoriamente armazenados na RAM do microcomputador; o espaço para estes dados é dinamicamente alocado, otimizando o uso de memória. O cromatograma sendo coletado é mostrado na tela em tempo real, permitindo a monitoração do processo analítico. A corrida é encerrada após um intervalo de tempo pré-determinado pelo usuário, ou opcionalmente via teclado.

- Armazenamento em Disco. Após a corrida cromatográfica, os dados são transferidos para o disco e diretório previamente selecionados.

Além destas tarefas, são monitorados e apresentados continuamente em tela o espaço útil em memória e disco para os cromatogramas. Após compilação, o programa ocupa 48 Kb de memória; ele está em uso contínuo até o momento, sem apresentar deficiências.

#### 4.2.B - Avaliação do Conversor A/D.

Para estes testes, foi escrita uma versão simplificada do programa de coleta descrito acima. Este programa de teste configura a taxa de coleta e o ganho e digitaliza um número pré-determinado de sinais.

Para gerar o sinal foi ligada ao A/D uma bateria alcalina de 1,5 V. Na avaliação dos erros nas taxas de coleta o tempo necessário para adquirir tais sinais é medido com o relógio do microcomputador que é admitido como exato. A partir do tempo e do número de sinais lidos, calcula-se a taxa real de coleta; o erro correspondente é calculado como a diferença relativa entre esta taxa real e a taxa selecionada. Estimaram-se erros para taxas entre 20 Hz e 100 Hz, tendo sido feitos ensaios com duração de 60 s, 120 s e 180 s. A exatidão dos ganhos do amplificador interno foi estimada coletando por 600 s o sinal gerado pela bateria, selecionando-se ganhos 1, 2 e 4 (ganho 8 não foi avaliado). Para os ganhos 2 e 4 foram calculados os ganhos reais como a razão entre o sinal médio correspondente e o sinal médio medido com ganho 1. Foi admitido que a voltagem da bateria permaneceu constante durante a avaliação, o que é razoável considerando que a corrente é muito pequena. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Erros  $E_T$  nas taxas de coleta medidas com tempos de coleta de 60 s, 120 s e 180 s, e erros  $E_G$  nos ganhos medidos para ganhos de 2 e 4, em função das taxas de coleta selecionadas.

Taxas de Coleta	$E_T$ , ‰			$E_G$ , ‰	
	Tempos de Coleta			Ganhos	
	60 s	120 s	180 s	2	4
20 Hz	-1,3	-0,5	-0,3	3,9	5,9
40 Hz	-0,6	-0,1	0,0	3,2	4,9
60 Hz	-0,6	0,4	0,4	3,2	4,9
80 Hz	0,0	0,4	0,4	3,3	5,2
100 Hz	-0,2	0,3	0,3	3,7	5,1

Os erros nas taxas de coleta são, na prática, desprezíveis. No pior caso, eles acarretarão um erro no eixo de tempo do cromatograma da ordem de 78 ms por minuto de corrida, que é muito menos que os erros experimentais em tempos de retenção devidos, por exemplo, às oscilações na temperatura do forno da coluna ou na vazão de gás de arraste. Do mesmo modo, os erros no ganho são muito inferiores aos tipicamente impostos por outras variações experimentais (volume de injeção, etc.). Portanto, eles podem ser desconsiderados.

Com os conjuntos de sinais gerados para a avaliação anterior, foi avaliado o nível de ruído do conversor A/D. Calcularam-se o sinal médio, o ruído RMS e a relação sinal / ruído para as diversas condições operacionais, considerando-se o ruído da fonte de sinal como nulo. Os resultados estão na Tabela 4.2. Estes valores são pequenos e muito menores do que os correspondentes gerados por características do plasma dos sistemas CG-PIM. Sendo assim, eles não devem acarretar maiores problemas práticos.

Tabela 4.2 - Sinal médio  $S$  em V, ruído RMS  $N$  em mV e relações sinal / ruído  $S/N$  em dB, em função das taxas de coleta e dos ganhos.

Taxas de Coleta:	Ganho = 1			Ganho = 2			Ganho = 4		
	S	N	S/N	S	N	S/N	S	N	S/N
20	1,51	0,49	70	1,52	0,43	71	1,52	0,42	71
40	1,51	0,45	70	1,52	0,26	75	1,52	0,26	75
60	1,51	0,37	72	1,52	0,22	77	1,52	0,60	68
80	1,51	0,47	70	1,52	0,52	69	1,52	0,23	76
100	1,51	0,73	66	1,52	0,47	70	1,52	0,25	76

O conjunto das avaliações anteriores indicou que o conversor DT-2801A pode ser empregado para registro digital de cromatogramas do protótipo CG-PIM sem risco de distorção do sinal cromatográfico.

### 4.3 - Avaliações Preliminares do Protótipo #2.

Durante a montagem do Protótipo #2 foram realizados testes qualitativos exploratórios, usando-se diversas raia de emissão (carbono, cloro, bromo, flúor, hidrogênio, oxigênio e sódio) para ajuste dos componentes. Outra tarefa exploratória foi o intercâmbio de partes do novo CG-PIM com componentes do protótipo antigo. A finalidade da montagem destes sistemas "mistos" era confirmar o diagnóstico descrito em 3.6 para o mau desempenho do Protótipo #1. As principais observações destes ensaios são sumarizadas a seguir.

#### 4.3.A - Estabilidade dos Plasmas Gerados e Condições de Sintonia.

É possível a obtenção de plasmas estáveis com um grande número de combinações de ajuste de posição dos elementos sintonizadores, vazões de hélio e potências de operação de microondas. Não se conseguiram encontrar condições tais que a potência refletida fosse menor que 10 W; este valor permanece aproximadamente constante numa faixa relativamente ampla de posições dos elementos sintonizadores (no Protótipo #1, a potência refletida variava bruscamente com a posição dos sintonizadores da cavidade). A potência refletida alta poderia, em teoria, danificar o magnetron da fonte de microondas; porém, não foram detectados vazamentos de microondas e a literatura que acompanha a fonte sugere que estes valores são esperados.

#### 4.3.B - Durabilidade das Celas de Detecção.

Não se observou degradação significativa em celas de detecção de quartzo após 120 h de uso, o que indica que o Protótipo #2 pode ser usado em rotinas analíticas. Quando foram testadas celas de detecção de quartzo com  $\varnothing_{\text{interno}} = 1 \text{ mm}$  e  $\varnothing_{\text{externo}} = 3 \text{ mm}$ , observou-se que assim que o plasma era formado, a cela tornava-se incandescente e fundia; este fenômeno cessou quando se encamisaram estas celas com um tubo de quartzo de  $\varnothing_{\text{externo}} = 1/4"$ . A possível causa seria que este encamisamento da cela garante que a impedância total do sistema seja compatível com o projeto das cavidades com geometria Beenaker  $TM_{010}$ <sup>22</sup>.

#### 4.3.C - Níveis de Ruído e Estabilidade da Linha de Base.

Os níveis de ruído e sinal na raia de emissão de C a 247,9 nm, em comparação com o Protótipo #1 são muito menores, não se observando deriva significativa nas linha de base. A Figura 4.6 mostra um dos cromatogramas obtidos nesta avaliação. A comparação desta figura com a Figura 3.2, que mostra um cromatograma registrado na raia de carbono para massas e condições operacionais similares no Protótipo #1 ilustra a melhoria de desempenho no novo protótipo.

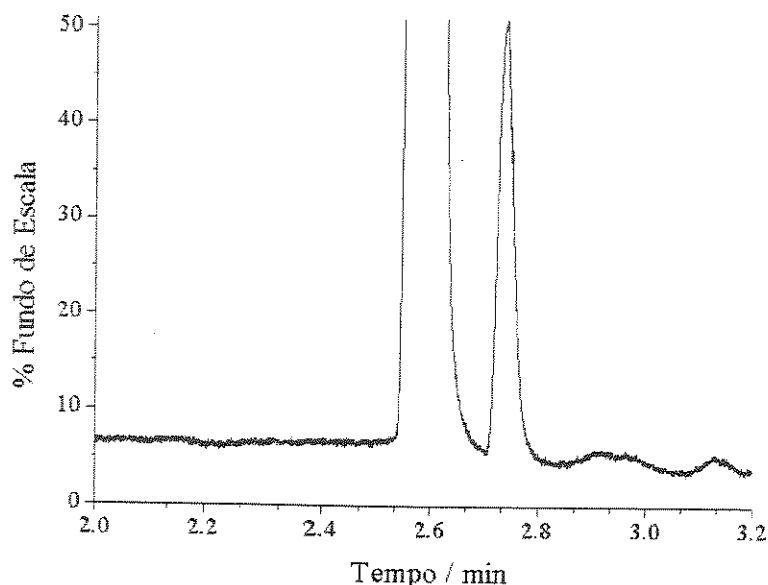


Figura 4.6 - Cromatograma obtido com o Protótipo #2 na raia de emissão de carbono a 247,9 nm: 20 ng de éter di-n-butilico (segundo pico); solvente: acetona (primeiro pico).

#### 4.3.D - Seletividade.

Ensaio realizados em raias de emissão de cloro, flúor e hidrogênio mostraram que elas eram seletivas, ao contrário do que ocorria no Protótipo #1. Nos ensaios realizados monitorando-se as raias de emissão de oxigênio (777,2) nm não se observou sinal para compostos não-oxigenados, ao contrário do que foi descrito para o Protótipo #1; fato semelhante ocorreu na raia de emissão de sódio (589 nm), onde se observou apenas sinal de fundo.

Foi feita uma avaliação preliminar mais aprofundada do comportamento da raia de emissão de cloro (479,5 nm). Para isto, obtiveram-se cromatogramas de uma solução contendo fluorobenzeno (PhF), clorobenzeno (PhCl), bromobenzeno (PhBr) e n-nonano ( $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ) com as seguintes condições:

### 1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30; L = 30 m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu$ m (Alltech, Deerfield - IL, USA).
- Gás de Arraste: He a 1,5 mL.min<sup>-1</sup>.
- Injetor: T<sub>inj</sub> = 180°C; Razão de Divisão = 1:100; Volume de Injeção = 0,2  $\mu$ L
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: 80°C por 1 min; rampa de 10°C.min<sup>-1</sup> até 120°C.

### 2 - Soluções de Teste.

Solução metanólica de PhF, PhBr, PhCl e n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, com concentrações ajustadas para que as massas de halogênio (PhF, PhCl, PhBr) ou carbono (n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) atingindo o detector fossem da ordem de 50 ng.

### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He: variável entre 10 mL.min<sup>-1</sup> e 100 mL.min<sup>-1</sup>.
- Potência de Microondas: variável entre 60 W e 120 W.
- Cella de Detecção: quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 1$  mm,  $\varnothing_{\text{externo}} = 3$  mm).

### 4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado: 479,5 nm. (Cl); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador: 0,1 mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora: 700 V

### 5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro: 10<sup>-7</sup> A/V a 10<sup>-9</sup> A/V.

Coleta do Cromatograma: analógico (sistema de coleta digital ainda não havia sido implementado).

As alturas de todos picos cromatográficos, obtidos com P = 60 W e F<sub>P</sub> = 10 mL.min<sup>-1</sup>, foram normalizadas em relação ao pico do PhCl com de acordo com:

$$h_R = \frac{h_x}{h_{PhCl}} \quad (\text{eq. 4.A})$$

onde  $h_R$  é a altura normalizada,  $h_x$  é a altura do pico cromatográfico e  $h_{PhCl}$  é a altura do pico do PhCl, também coletado com P = 60 W e F<sub>P</sub> = 10 mL.min<sup>-1</sup>. As Figuras 4.7 e 4.8 mostram a variação das alturas normalizadas para os compostos de teste com vazão de hélio e potência de microondas.

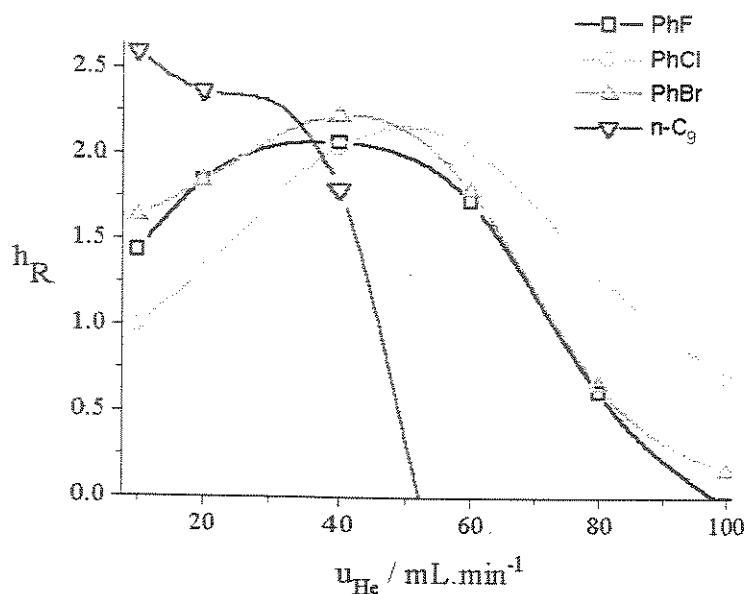


Figura 4.7 - Alturas normalizadas de picos na raia de emissão de cloro (479,5 nm) com  $P = 60$  W, em função da vazão de alimentação de hélio do plasma

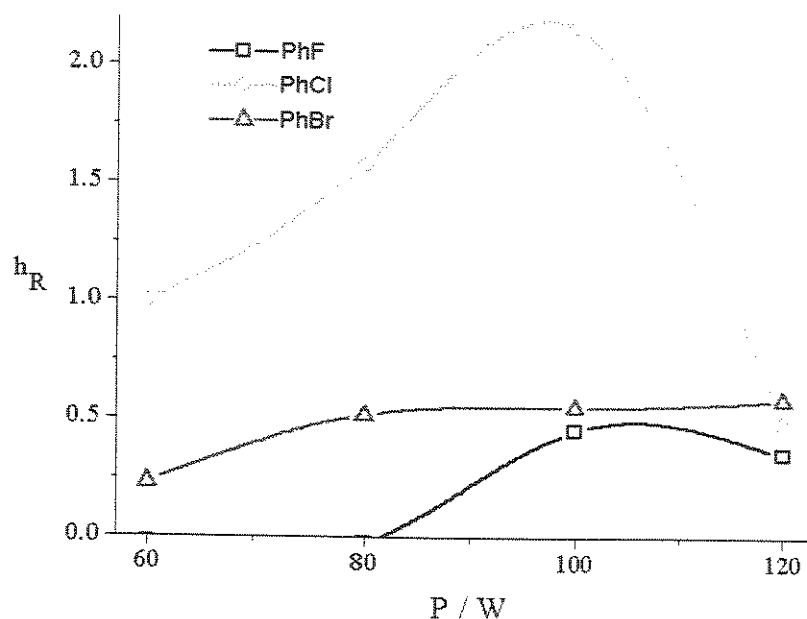


Figura 4.8 - Alturas normalizadas de picos na raia de emissão de cloro (479,5 nm) com  $F_P = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  em função da potência de operação de microondas.

Pelas Figuras 4.7 e 4.8 pode-se concluir que tanto o sinal quanto a seletividade são dependentes da vazão de hélio e da potência de operação do plasma. O sinal do composto clorado (PhCl) é máximo, na cela de detecção testada, em  $P = 100 \text{ W}$  e  $F_P = 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Em maiores vazões de hélio e potências de microondas mais baixas o sinal do PhCl diminui. As respostas dos compostos não-clorados, especialmente o n-

$C_9H_{20}$ , mostram a mesma tendência, porém decrescem de forma muito mais acentuada com o Protótipo #2, indicando aumento de seletividade. Uma outra característica da raia de emissão do cloro observada nestes ensaios preliminares é a dependência da seletividade com a posição dos elementos sintonizadores da cavidade. Ainda que a potência refletida não se altere com estes ajustes, determinou-se que a seletividade para cloro varia abruptamente com mudanças na posição dos sintonizadores.

#### 4.3.E - Tolerância à Eluição de Grandes Quantidades de Material.

Quando da eluição do pico do solvente não se observa qualquer alteração no comportamento do sistema; isto é, o plasma permanece estável e a potência refletida não se altera. Foram realizados testes com injeções "splitless" de volumes de até 0,2  $\mu$ L de isooctano, sem que o plasma se extinguisse; em alguns casos observou-se a formação de filmes carbonáceos sobre as paredes da cela de detecção. A formação de filmes nas paredes da cela era minimizada injetando-se um volume grande (200  $\mu$ L a 400  $\mu$ L) de ar, que deve oxidar estes depósitos. O intervalo de tempo entre esta injeção e a injeção da amostra foi ajustado para que o solvente co-eluisse com o ar. A tolerância ao pico de solvente depende também da posição dos elementos sintonizadores da cavidade: dependendo do ajuste, o plasma torna-se menos estável, extinguindo-se com a passagem de solvente. Isto demonstra que o protótipo gera plasma muito estável. Não se têm notícia, na literatura, de um sistema CG-PIM com configuração similar que suporte tal quantidade de solvente. A alta estabilidade do Protótipo #2 sugere que nele podem ser usadas colunas tipo "megabore", que não necessitam de divisão de amostra na injeção, resultando um apreciável aumento da sensibilidade das metodologias analíticas.

Estes resultados indicam que as deficiências do Protótipo #1 não aparecem no Protótipo #2. Quanto à performance dos sistemas "mistos", somente quando era usada a fonte do Protótipo #1 observavam-se ruído elevado na raia de carbono e degeneração rápida das celas de detecção, o que confirmou que os problemas daquele sistema se deviam à fonte de microondas, como discutido anteriormente.

## 5 - Resposta do Protótipo #2 na Raia de Emissão de Carbono.

Para a caracterização do comportamento deste protótipo na raia de emissão do carbono em 247,9 nm estudaram-se os efeitos dos parâmetros operacionais do equipamento e da massa de eluato sobre o sinal. Investigou-se também a possibilidade de existência de dependência estrutural da resposta. A potencialidade analítica do protótipo para este elemento foi determinada através dos seus limites de detecção.

Nestes ensaios, o procedimento usual é calcular fatores de resposta (obtidos de curvas analíticas *área vs. massa de carbono*) para diversos compostos e condições operacionais <sup>4</sup>. Entretanto, para um protótipo em caracterização esta sistemática seria arriscada. A construção das várias curvas analíticas necessárias para este estudo sistemático demandaria um tempo muito longo, com muitas injeções e durante o qual as características operacionais do protótipo podem variar, com eventual desgaste da cela de detecção. Por isto, optou-se por um procedimento alternativo, usando as Razões de Resposta,  $R$ , definidas na equação 5.1, em lugar dos fatores de resposta,

$$R = \frac{A}{m_c} \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde  $A$  é a área de um pico cromatográfico e  $m_c$  a massa de carbono correspondente a este pico. Para cada massa de carbono,  $R$  é igual ao fator de resposta,  $S$ , obtido de uma curva  $A = S.m_c + I$  ( $I$  = intercepto da curva) desde que:

- i) a massa de carbono estudada esteja dentro da faixa linear de resposta do sistema;
- ii) não existam erros determinados que desloquem as curvas analíticas da condição de intercepto estatisticamente nulo.

A adoção de  $R$  como parâmetro de avaliação implica num menor número de injeções em relação ao necessário para a construção convencional de curvas analíticas. Pode-se, assim, estudar o comportamento do protótipo com uma grande variação de condições operacionais. Deve-se, entretanto, efetuar uma avaliação preliminar para confirmar o preenchimento das duas exigências acima.

### 5.1 - Efeito da Potência de Operação e da Vazão de Hélio sobre a Resposta.

O estudo da dependência da resposta com a potência de operação e a vazão de hélio foi feito com duas séries de testes, ambas com celas de detecção de quartzo: uma com soluções de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (série A) e outra com soluções de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos halogenados (série B). As condições operacionais empregadas nas séries de testes estão listadas abaixo.

#### 1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30;  $L = 30$  m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu$ m (Alltech).
- Gás de Arraste: He a  $0,8$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Injetor:  $T_{inj} = 240^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:60; Volume de Injeção =  $0,2$   $\mu$ L.
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: rampa de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $60^\circ\text{C}$  até  $120^\circ\text{C}$  (série A) e rampa de  $7,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $60^\circ\text{C}$  até  $112^\circ\text{C}$  (série B).

#### 2 - Soluções de Teste.

- Série A: Benzeno (PhH), tolueno (PhMe), etilbenzeno (PhEt), o-xileno (PhMe<sub>2</sub>), n-nonano (n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) e n-decano (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) em isooctano.
- Série B: Fluorobenzeno (PhF), clorobenzeno (PhCl), bromobenzeno (PhBr), p-clorotolueno (PhMeCl), o-diclorobenzeno (PhCl<sub>2</sub>), n-nonano (n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) e n-decano (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) em isooctano.

#### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He: variável entre  $30$  mL.min<sup>-1</sup> e  $150$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Potência de Microondas: variável entre  $60$  W e  $100$  W.
- Cella de Detecção: quartzo ( $\varnothing_{interno.} = 1$  mm,  $\varnothing_{externo.} = 3$  mm).

#### 4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado:  $247,9$  nm (C); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador:  $0,1$  mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora:  $900$  V

#### 5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $5 \times 10^{-7}$  A/V a  $5 \times 10^{-9}$  A/V.

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta =  $20$  Hz.

Preliminarmente construíram-se algumas curvas analíticas em uma vazão de hélio e potência de operação intermediária dentre as faixas listadas acima, para convalidar o uso das razões de resposta em lugar dos fatores de resposta para as avaliações subsequentes. Estas curvas foram construídas para solutos da série A e massas de carbono entre  $5$  ng e  $50$  ng. O fator de resposta,  $S$ , foi estabelecido para cada curva e comparado com as correspondentes razões de resposta,  $R$ . Consideraram-se dentro da faixa linear todos os pares área-massa onde  $R = (1,00 \pm 0,05) S$ ; este limite de tolerância foi baseado em sugestões do Sub-Comitê de Métodos de Separação da IUPAC<sup>112</sup>. Desta forma foi estabelecido para cada composto qual era a maior massa detectada de carbono,  $m_{CMax}$ , que pertencia ao intervalo linear de sua curva analítica. Para avaliar se os interceptos das curvas poderiam ser estatisticamente assumidos como nulos, calcularam-se os correspondentes valores do parâmetro  $t$  de

Student para teste da hipótese nula<sup>107 114</sup>. Os resultados se encontram na Tabela 5.1. A Figura 5.1 mostra as curvas analíticas obtidas.

Tabela 5.1 - Inclinações  $S$  em unidades de  $\text{área} \cdot \text{ng}^{-1}(\text{C})$ , interceptos  $I$  em unidades de área, massas-mínimo de linearidade  $m_{C\text{max}}$  em  $\text{ng}(\text{C})$ , parâmetros  $t$  de Student para os interceptos, números de graus de liberdade  $\nu$  e coeficientes de correlação  $r$  para as retas  $A = S \cdot m_C + I$  obtidas na avaliação preliminar na raia de emissão de carbono.  $P = 60 \text{ W}$  e  $F_P = 97 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

	$S \times 10^5$	$I \times 10^5$	$m_C \text{ max.}$	$t$	$\nu$	$r$
PhH	$0,84 \pm 0,05$	$-1 \pm 1$	39	1,95	4	0,990
PhMe	$1,64 \pm 0,08$	$0 \pm 2$	44	0,60	6	0,993
PhEt	$2,1 \pm 0,1$	$1 \pm 3$	40	0,62	5	0,992
PhMe <sub>2</sub>	$2,1 \pm 0,1$	$1 \pm 3$	40	1,20	5	0,991
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$2,0 \pm 0,1$	$3 \pm 4$	43	2,26	5	0,988
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	$2,2 \pm 0,1$	$1 \pm 4$	43	0,72	5	0,991

Notas:

- a) incertezas nas inclinações e interceptos expressas como estimativas dos desvios-padrão;  
b) valores críticos de  $t$  com 95 % de confiabilidade: 2,78 ( $\nu = 4$ ), 2,57 ( $\nu = 5$ ) e 2,45 ( $\nu = 6$ ).

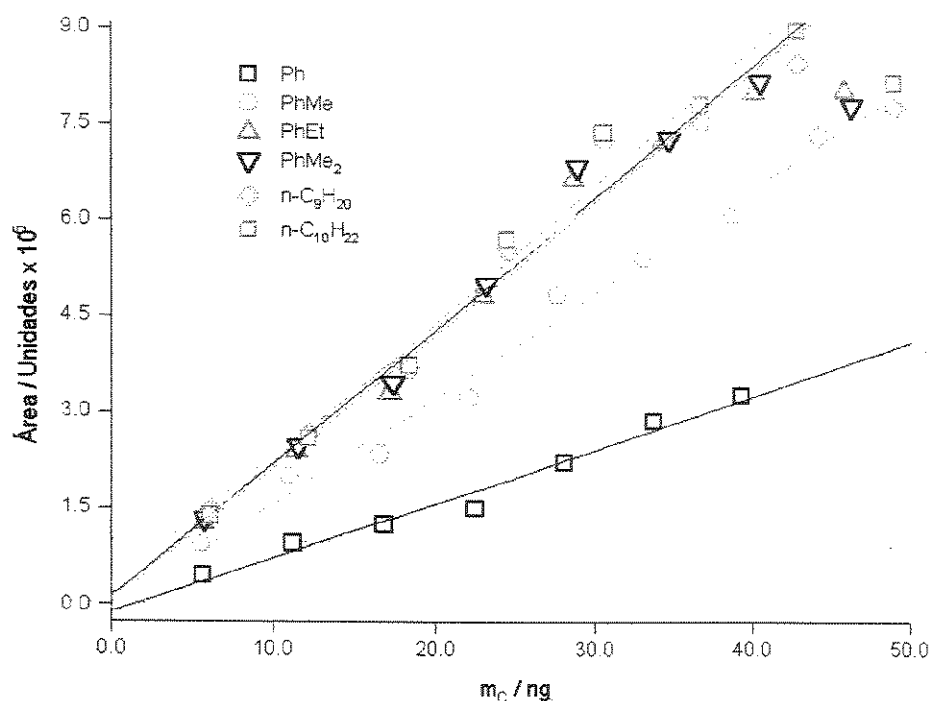


Figura 5.1 - Curvas analíticas na raia de emissão de carbono a 247,9 nm para PhH, PhMe, PhEt, PhMe<sub>2</sub>, n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> e n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> usadas para a estimativa preliminar de faixa linear e teste da hipótese nula para os interceptos.  $P = 60 \text{ W}$  e  $F_P = 97 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

De acordo com a Tabela 5.1 as condições para substituição dos fatores de resposta pelas razões de resposta são preenchidas, no pior caso (benzeno) na faixa de

massas de carbono entre 5 ng e 39 ng; no melhor caso (tolueno) entre 5 ng e 44 ng (tolueno). Também foi observado (Figura 5.1) que as inclinações das curvas para benzeno e tolueno são menores que as demais - o que sugere diferenças de comportamento entre estes analitos e os demais.

Para a avaliação sistemática da dependência do sinal na raia de emissão de carbono com a potência de microondas e a vazão de hélio, determinaram-se razões de resposta para os compostos das séries A e B com massas de carbono entre 13 ng e 14 ng (dentro da faixa linear de resposta) e entre 40 ng e 45 ng (no final da faixa linear de resposta). Testaram-se vazões de hélio entre 35 mL.min<sup>-1</sup> e 146 mL.min<sup>-1</sup> (série A) ou 33 mL.min<sup>-1</sup> e 150 mL.min<sup>-1</sup> (série B) e potências de operação de 60 W, 80 W e 100 W. Os resultados estão listados nas Tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5; as Figuras 5.2 e 5.3 mostram a variação das razões de resposta para um dos compostos estudados (n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) com a vazão de hélio e a potência de operação de microondas. As Figuras 5.4 e 5.5 são cromatogramas típicos dentre os obtidos para estas avaliações.

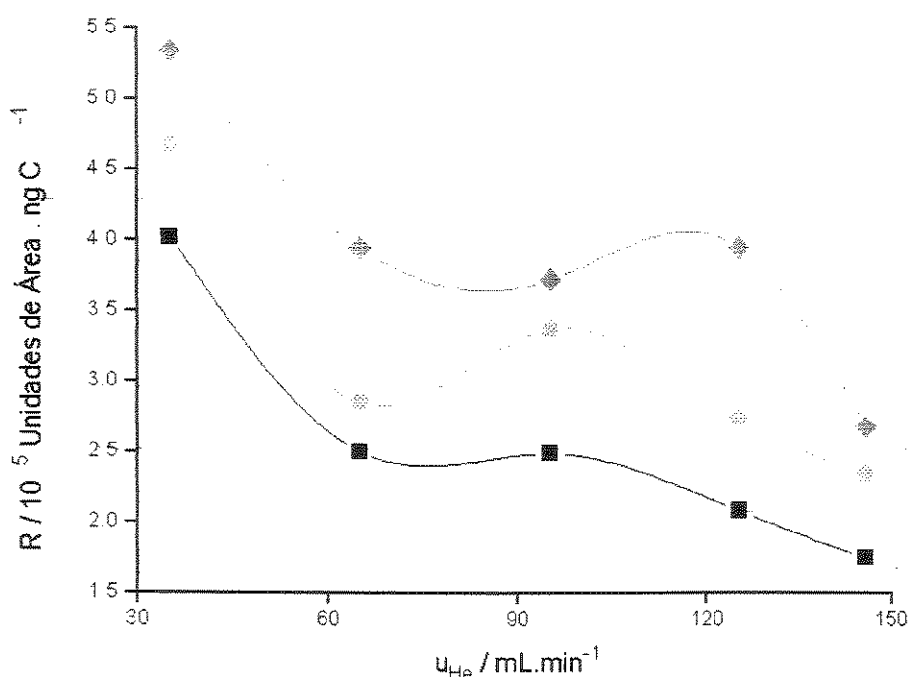


Figura 5.2 - Razões de resposta para n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> (Série A) em função da vazão de hélio e com potências de 60 W (■), 80 W (●) e 100 W (◆). Massa de carbono: 13 ng - 14 ng.

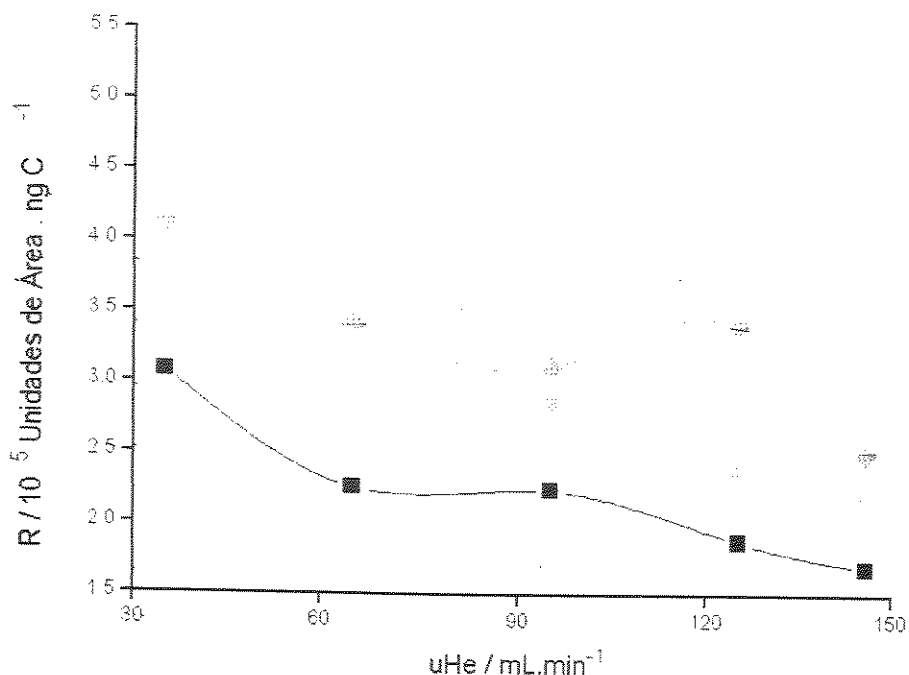


Figura 5.3 - Razões de resposta para  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  (Série A) em função da vazão de hélio e com potências de 60 W (■), 80 W (●) e 100 W (◐). Massa de carbono: 40 ng - 45 ng.

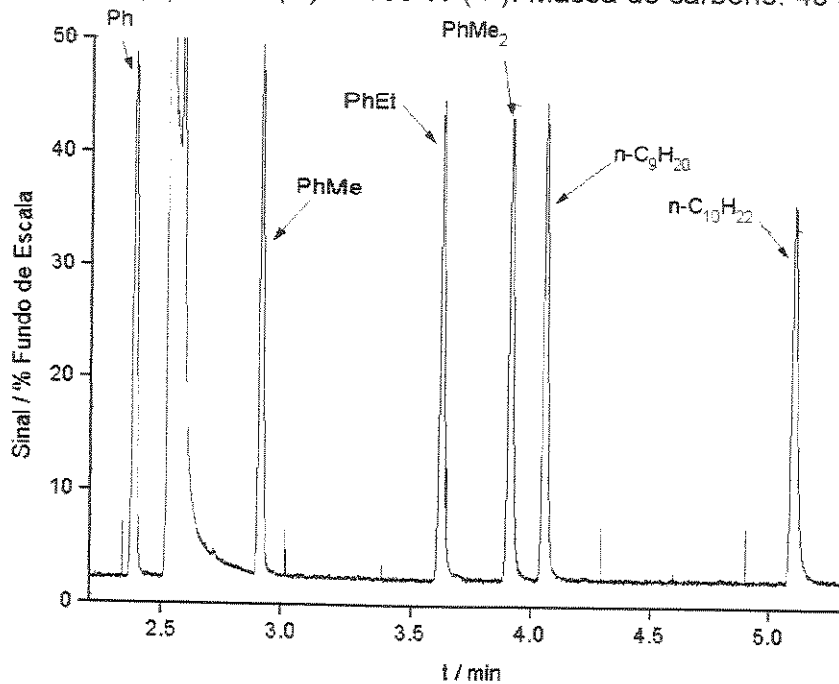


Figura 5.4 - Cromatograma na raia de emissão de carbono da série A, com  $P = 80 \text{ W}$ ,  $F_p = 95 \text{ mL.min}^{-1}$  e ganho  $= 1 \times 10^{-8}$ . Massas de carbono: 14,3 ng (PhH), 14,2 ng (PhMe), 14,5 ng (PhEt), 14,7 ng (PhMe<sub>2</sub>), 14,4 ng (n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) e 14,3 ng (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>).

Tabela 5.2 - Razões de resposta em  $10^5$  unidades de  $\text{Área} \cdot \text{ng}^{-1}(\text{C})$ , na raia de emissão de carbono para a série A de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 13 ng e 14 ng.

P = 60 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	3,79 ± 0,05	3,85 ± 0,03	4,0 ± 0,1	3,98 ± 0,01	3,94 ± 0,05	4,02 ± 0,01
65,0	2,42 ± 0,08	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,49 ± 0,07	2,5 ± 0,1	2,50 ± 0,05
95,2	2,45 ± 0,04	2,48 ± 0,08	2,46 ± 0,03	2,54 ± 0,03	2,55 ± 0,05	2,49 ± 0,02
125,2	1,99 ± 0,04	2,07 ± 0,05	2,03 ± 0,03	2,08 ± 0,06	2,07 ± 0,06	2,08 ± 0,07
146,0	1,82 ± 0,02	1,81 ± 0,03	1,8 ± 0,1	1,81 ± 0,03	1,82 ± 0,04	1,75 ± 0,03
P = 80 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	4,36 ± 0,05	4,49 ± 0,08	4,6 ± 0,1	4,54 ± 0,04	4,57 ± 0,08	4,66 ± 0,05
65,0	2,78 ± 0,09	2,80 ± 0,10	2,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1
95,2	3,17 ± 0,08	3,28 ± 0,03	3,34 ± 0,07	3,30 ± 0,04	3,32 ± 0,03	3,37 ± 0,08
125,2	2,66 ± 0,04	2,69 ± 0,02	2,75 ± 0,04	2,74 ± 0,04	2,75 ± 0,07	2,74 ± 0,05
146,0	2,37 ± 0,06	2,44 ± 0,07	2,43 ± 0,09	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1
P = 100 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	5,0 ± 0,1	5,13 ± 0,05	5,2 ± 0,1	5,28 ± 0,06	5,1 ± 0,3	5,34 ± 0,05
65,0	3,78 ± 0,05	3,82 ± 0,06	3,82 ± 0,09	3,92 ± 0,07	4,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1
95,2	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,70 ± 0,07	3,7 ± 0,2
125,2	3,78 ± 0,05	3,82 ± 0,06	3,82 ± 0,09	3,92 ± 0,07	4,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1
146,0	2,80 ± 0,06	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,68 ± 0,10

Tabela 5.3 - Razões de resposta em  $10^5$  unidades de área. $\text{ng}^{-1}(\text{C})$ , na raia de emissão de carbono para a série A de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em  $\text{W}$ . Massa de carbono atingindo o plasma: entre 40 ng e 45 ng.

P = 60 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	2,57 ± 0,02	2,60 ± 0,05	2,80 ± 0,06	2,91 ± 0,03	2,76 ± 0,02	3,08 ± 0,06
65,0	1,95 ± 0,05	2,02 ± 0,07	2,14 ± 0,07	2,14 ± 0,08	2,09 ± 0,09	2,26 ± 0,08
95,2	1,93 ± 0,02	1,98 ± 0,03	2,12 ± 0,03	2,11 ± 0,03	2,08 ± 0,03	2,24 ± 0,04
125,2	1,56 ± 0,04	1,64 ± 0,04	1,76 ± 0,02	1,76 ± 0,03	1,75 ± 0,03	1,88 ± 0,07
146,0	1,50 ± 0,02	1,594 ± 0,010	1,66 ± 0,02	1,64 ± 0,02	1,62 ± 0,01	1,686 ± 0,004
P = 80 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	3,03 ± 0,01	3,08 ± 0,03	3,34 ± 0,02	3,41 ± 0,05	3,26 ± 0,02	3,63 ± 0,02
65,0	2,31 ± 0,04	2,37 ± 0,04	2,50 ± 0,06	2,51 ± 0,05	2,47 ± 0,05	2,59 ± 0,06
95,2	2,44 ± 0,03	2,52 ± 0,01	2,6 ± 0,2	2,71 ± 0,01	2,67 ± 0,05	2,86 ± 0,02
125,2	2,13 ± 0,04	2,18 ± 0,04	2,28 ± 0,04	2,30 ± 0,02	2,30 ± 0,04	2,38 ± 0,09
146,0	1,98 ± 0,03	2,08 ± 0,01	2,14 ± 0,01	2,11 ± 0,01	2,09 ± 0,04	2,19 ± 0,02
P = 100 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
35,0	3,30 ± 0,02	3,3 ± 0,1	3,68 ± 0,08	3,84 ± 0,02	3,73 ± 0,03	4,13 ± 0,03
65,0	2,88 ± 0,01	3,007 ± 0,008	3,17 ± 0,02	3,19 ± 0,05	3,19 ± 0,02	3,41 ± 0,05
95,2	2,76 ± 0,05	2,76 ± 0,02	2,93 ± 0,03	2,99 ± 0,03	2,95 ± 0,01	3,114 ± 0,007
125,2	2,881 ± 0,006	3,007 ± 0,008	3,17 ± 0,02	3,19 ± 0,05	3,19 ± 0,02	3,41 ± 0,05
146,0	2,35 ± 0,06	2,40 ± 0,09	2,5 ± 0,1	2,44 ± 0,08	2,41 ± 0,08	2,51 ± 0,05

Tabela 5.4 - Razões de resposta em  $10^5$  unidades de área. $\text{ng}^{-1}(\text{C})$ , na raia de emissão de carbono para a série B de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$  e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 13 ng e 14 ng.

P = 60 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	2,62 ± 0,03	2,6 ± 0,2	2,63 ± 0,02	2,7 ± 0,1	2,60 ± 0,08	2,8 ± 0,1	2,68 ± 0,04
66,5	2,16 ± 0,04	2,250 ± 0,001	2,22 ± 0,08	2,15 ± 0,01	2,16 ± 0,03	2,231 ± 0,002	2,12 ± 0,05
95,5	1,72 ± 0,04	1,75 ± 0,07	1,74 ± 0,04	1,67 ± 0,06	1,72 ± 0,01	1,71 ± 0,05	1,7 ± 0,1
123,0	1,356 ± 0,006	1,42 ± 0,04	1,39 ± 0,03	1,37 ± 0,02	1,32 ± 0,08	1,43 ± 0,04	1,35 ± 0,06
149,7	1,40 ± 0,04	1,40 ± 0,05	1,34 ± 0,04	1,38 ± 0,04	1,29 ± 0,04	1,40 ± 0,09	1,32 ± 0,08
P = 80 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	3,3 ± 0,1	3,31 ± 0,09	3,34 ± 0,06	3,35 ± 0,08	3,3 ± 0,2	3,41 ± 0,01	3,4 ± 0,2
66,5	2,92 ± 0,06	2,98 ± 0,07	2,95 ± 0,08	2,95 ± 0,03	2,84 ± 0,06	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1
95,5	2,52 ± 0,04	2,50 ± 0,08	2,48 ± 0,08	2,52 ± 0,07	2,42 ± 0,03	2,52 ± 0,07	2,45 ± 0,05
123,0	1,89 ± 0,02	1,91 ± 0,04	1,93 ± 0,03	1,91 ± 0,02	1,87 ± 0,07	1,97 ± 0,08	1,94 ± 0,09
149,7	2,32 ± 0,02	2,3 ± 0,1	2,27 ± 0,05	2,30 ± 0,07	2,28 ± 0,09	2,29 ± 0,05	2,3 ± 0,1
P = 100 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	4,47 ± 0,09	4,61 ± 0,06	4,56 ± 0,07	4,7 ± 0,1	4,66 ± 0,03	4,8 ± 0,2	4,68 ± 0,10
66,5	4,33 ± 0,06	4,36 ± 0,06	4,31 ± 0,08	4,3 ± 0,2	4,23 ± 0,09	4,28 ± 0,05	4,1 ± 0,1
95,5	3,41 ± 0,06	3,41 ± 0,04	3,40 ± 0,07	3,43 ± 0,06	3,33 ± 0,08	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,1
123,0	2,79 ± 0,05	2,93 ± 0,03	2,9 ± 0,1	2,85 ± 0,04	2,81 ± 0,03	2,96 ± 0,07	2,8 ± 0,1
149,7	3,04 ± 0,04	3,11 ± 0,06	3,04 ± 0,03	3,10 ± 0,07	3,07 ± 0,09	3,20 ± 0,05	3,126 ± 0,010

Tabela 5.5 - Razões de resposta em  $10^5$  unidades de área. $\text{ng}^{-1}(\text{C})$ , na raia de emissão de carbono para a série B de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$  e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em  $W$ . Massa de carbono atingindo o plasma: entre 40 ng e 45 ng.

P = 60 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	2,07 ± 0,02	2,32 ± 0,05	2,30 ± 0,09	2,42 ± 0,09	2,35 ± 0,05	2,73 ± 0,08	2,43 ± 0,04
66,5	1,92 ± 0,04	2,18 ± 0,09	2,2 ± 0,1	2,20 ± 0,09	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1
95,5	1,62 ± 0,02	1,82 ± 0,04	1,80 ± 0,03	1,79 ± 0,03	1,79 ± 0,03	2,009 ± 0,002	1,8 ± 0,1
123,0	1,20 ± 0,02	1,34 ± 0,04	1,32 ± 0,04	1,34 ± 0,05	1,34 ± 0,05	1,45 ± 0,06	1,34 ± 0,05
149,7	1,21 ± 0,02	1,25 ± 0,04	1,20 ± 0,04	1,30 ± 0,04	1,27 ± 0,03	1,38 ± 0,04	1,25 ± 0,02
P = 80 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	2,63 ± 0,05	2,81 ± 0,02	2,88 ± 0,05	2,89 ± 0,03	2,8 ± 0,2	3,15 ± 0,08	2,95 ± 0,05
66,5	2,50 ± 0,01	2,73 ± 0,02	2,698 ± 0,006	2,74 ± 0,03	2,753 ± 0,007	2,98 ± 0,04	2,69 ± 0,05
95,5	2,09 ± 0,03	2,29 ± 0,04	2,27 ± 0,06	2,32 ± 0,06	2,31 ± 0,02	2,50 ± 0,03	2,32 ± 0,07
123,0	1,666 ± 0,004	1,77 ± 0,02	1,786 ± 0,008	1,81 ± 0,03	1,86 ± 0,02	1,94 ± 0,04	1,83 ± 0,06
149,7	1,96 ± 0,03	2,17 ± 0,03	2,18 ± 0,09	2,229 ± 0,010	2,24 ± 0,05	2,3 ± 0,2	2,26 ± 0,03
P = 100 W							
$F_P$	PhF	PhCl	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
32,8	3,45 ± 0,03	3,92 ± 0,08	4,00 ± 0,05	4,03 ± 0,09	4,0 ± 0,1	4,50 ± 0,09	4,2 ± 0,2
66,5	3,22 ± 0,04	3,62 ± 0,08	3,6 ± 0,1	3,60 ± 0,04	3,63 ± 0,01	3,91 ± 0,10	3,60 ± 0,07
95,5	2,75 ± 0,03	2,95 ± 0,07	3,00 ± 0,05	2,98 ± 0,07	3,01 ± 0,06	3,20 ± 0,04	3,01 ± 0,05
123,0	2,30 ± 0,04	2,54 ± 0,05	2,58 ± 0,09	2,57 ± 0,08	2,63 ± 0,06	2,66 ± 0,05	2,62 ± 0,05
149,7	2,8 ± 0,5	3,2 ± 0,7	3,2 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,3 ± 0,7

Nota: incertezas expressas como estimativas do desvio-padrão; injeções em triplicata.

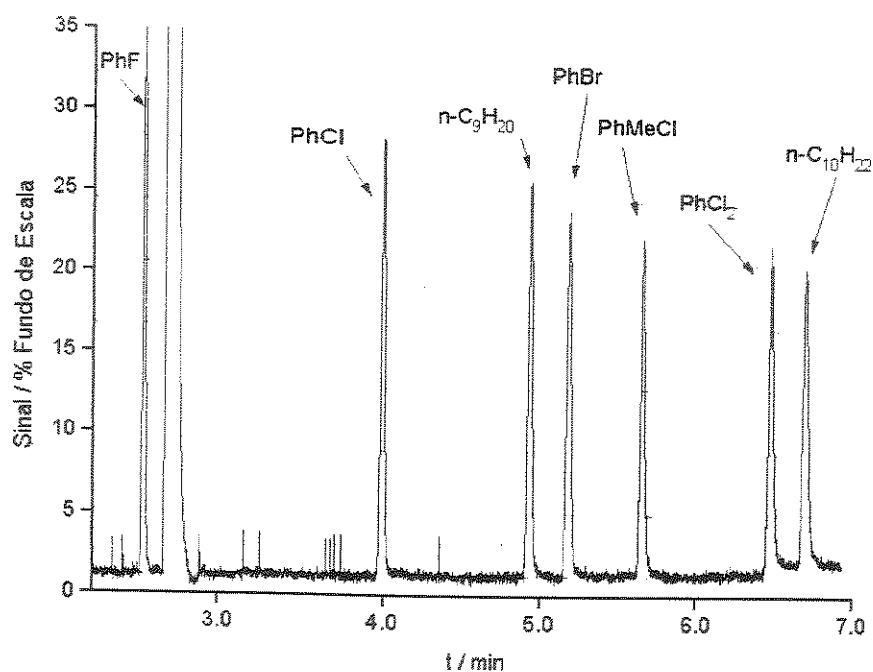


Figura 5.5 - Cromatograma na raia de emissão de carbono da Série B, com  $P = 80 \text{ W}$ ,  $F_p = 96 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $\text{Ganho} = 1 \times 10^{-8}$ . Massas de carbono: 13,7 ng (PhF), 13,5 ng (PhCl), 13,5 ng ( $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ), 13,6 ng (PhBr), 13,5 ng (PhMeCl), 13,8 ng ( $\text{PhCl}_2$ ) e 13,3 ng ( $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ).

A tendência de comportamento mostrada nas Figuras 5.2 e 5.3 para o  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  é das razões de resposta na raia de emissão de carbono aumentarem com a potência de operação de microondas e diminuírem com a vazão de hélio. Uma verificação das Tabelas 5.1 e 5.2 mostra que esta tendência é geral para todos os compostos estudados. O aumento com a potência de operação sugere maior eficiência dos processos de fragmentação dos analitos e de excitação das espécies nestas condições. O aumento da resposta em menores vazões de hélio pode ser devido ao maior tempo de residência dos analitos no plasma. Também pode ser observada influência da massa de carbono sobre a razão de resposta: para mesmas potências, vazão de hélio e analito, o valor de  $R$  para as massas menores tende a ser mais elevado. Este é um indício de que a quantidade de material entrando no plasma influi sobre os processos físico-químicos de geração de sinal. Uma outra observação que pode ser abstraída das tabelas é que, em condições operacionais similares, as razões de resposta para os compostos da série B tendem a ser menores que os da série A, mesmo para  $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$  e  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , que são comuns às duas séries. Atribuiu-se esta ocorrência ao fato de que entre as séries de testes o sistema ótico do protótipo foi realinhado, o que alterou os valores absolutos do sinal.

## 5.2 - Avaliação da Dependência do Sinal com Estrutura e Massa do Analito.

A verificação da existência de dependência entre a resposta e a estrutura ou massa dos analitos foi baseada nas Razões de Resposta Normalizadas  $R_N$ , definidas por

$$R_N = \frac{R_X}{R_{Ref}} \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde  $R_X$  é a razão de resposta para o composto  $X$  e  $R_{Ref}$  a razão de resposta para um composto de referência.

Para as séries A e B adotou-se como composto de referência o n-nonano. Se o sinal para um determinado composto for independente de sua estrutura ou da massa detectada, então sua razão de resposta será igual à do composto de normalização e  $R_N$  será igual à unidade. Esta normalização minimiza a dispersão das medidas devido a fatores espúrios, e facilita a comparação dos resultados. Para verificar se as razões de resposta normalizadas são estatisticamente diferentes da unidade, elas foram submetidas ao teste  $t$  de Student para a hipótese nula<sup>107 114</sup>. As tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 contém os resultados obtidos nestas avaliações. Nas tabelas, valores de  $R_N$  estatisticamente menores que 1 estão grafados em fundo vermelho, enquanto valores estatisticamente maiores que 1 estão em fundo azul; os intervalos de confiabilidade resultantes da aplicação do teste  $t$  foram omitidos para facilitar a leitura das tabelas. Deve-se observar que, como o resultado do teste  $t$  depende não somente do valor absoluto da medida, mas também da sua estimativa de desvio padrão, eventualmente  $R_N$  iguais podem resultar em avaliações estatísticas diferentes (e aparentemente contraditórias). Por exemplo, na Tabela 5.6, para  $F_P = 95,2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $P = 60 \text{ W}$ , tanto para o tolueno como para o etilbenzeno  $R_N = 0,97$ ; entretanto, apenas o resultado correspondente ao etilbenzeno é indicado como significativamente menor que a unidade. Isto decorre do fato de que a dispersão das medidas para o tolueno foi maior que a do etilbenzeno, resultando em um intervalo de confiabilidade mais largo. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram a variação das razões de resposta normalizadas com a vazão de hélio para PhH e n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, com os dois níveis de massa estudados.

Tabela 5.6 - Razões de resposta normalizadas na raia de emissão de carbono para a série A de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em mL.min<sup>-1</sup> e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 13 ng e 14 ng.

P = 60 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	<b>0,962</b>	<b>0,976</b>	1,02	1,01	1,02	
65,0	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	0,99	0,99	0,99	
95,2	<b>0,960</b>	0,97	<b>0,97</b>	0,995	0,977	
125,2	<b>0,96</b>	1,00	0,98	1,00	1,00	
146,0	1,00	1,00	1,01	1,00	0,96	
P = 80 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	0,95	0,98	1,00	0,99	1,02	
65,0	0,97	0,98	0,991	1,00	0,99	
95,2	0,95	0,99	1,01	0,99	1,01	
125,2	0,97	0,98	1,00	1,00	1,00	
146,0	0,99	1,02	1,02	1,01	0,98	
P = 100 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	0,98	1,01	1,03	1,04	1,05	
65,0	0,96	0,96	0,96	0,99	0,997	
95,2	<b>0,97</b>	0,97	0,98	1,01	1,01	
125,2	0,96	0,96	0,96	0,99	0,997	
146,0	1,03	1,000	1,01	1,01	0,98	

Tabela 5.7 - Razões de resposta normalizadas na raia de emissão de carbono para a série A de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em mL.min<sup>-1</sup> e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasmá: entre 40 ng e 45 ng.

P = 60 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	<b>0,93</b>	<b>0,94</b>	1,01	<b>1,05</b>	<b>1,11</b>	
65,0	<b>0,93</b>	0,97	1,02	1,03	<b>1,08</b>	
95,2	<b>0,931</b>	<b>0,956</b>	<b>1,022</b>	1,02	<b>1,078</b>	
125,2	<b>0,89</b>	<b>0,939</b>	1,006	1,008	<b>1,07</b>	
146,0	<b>0,92</b>	<b>0,981</b>	<b>1,022</b>	1,011	<b>1,04</b>	
P = 80 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	<b>0,929</b>	<b>0,943</b>	<b>1,025</b>	<b>1,046</b>	<b>1,112</b>	
65,0	<b>0,933</b>	<b>0,958</b>	1,012	<b>1,017</b>	<b>1,049</b>	
95,2	<b>0,914</b>	<b>0,94</b>	0,98	1,02	<b>1,07</b>	
125,2	<b>0,925</b>	<b>0,947</b>	0,99	1,00	1,03	
146,0	0,95	0,99	1,03	1,01	1,05	
P = 100 W						
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
35,0	<b>0,885</b>	<b>0,89</b>	0,99	<b>1,031</b>	<b>1,108</b>	
65,0	<b>0,903</b>	<b>0,943</b>	0,995	1,00	<b>1,069</b>	
95,2	<b>0,94</b>	<b>0,938</b>	0,994	1,01	<b>1,057</b>	
125,2	<b>0,903</b>	<b>0,943</b>	0,995	1,00	<b>1,069</b>	
146,0	<b>0,977</b>	1,00	<b>1,04</b>	1,01	1,04	

Tabela 5.8 - Razões de resposta normalizadas na raia de emissão de carbono para a série B de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em mL.min<sup>-1</sup> e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 13 ng e 14 ng.

P = 60 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	1,00	0,98	1,02	0,99	1,05	1,02	
66,5	0,97	1,01	0,97	0,98	1,01	<b>0,95</b>	
95,5	0,99	1,01	0,96	0,99	0,98	0,96	
123,0	0,98	1,02	0,99	0,95	1,04	0,97	
149,7	1,05	1,05	<b>1,033</b>	0,97	1,04	0,99	
P = 80 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	0,98	0,99	1,00	0,99	1,02	1,01	
66,5	0,99	1,01	1,00	<b>0,963</b>	0,99	0,95	
95,5	1,02	1,01	1,02	0,98	1,02	0,99	
123,0	0,98	0,99	0,99	0,97	1,02	1,00	
149,7	1,02	1,03	1,02	1,01	<b>1,011</b>	1,00	
P = 100 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	0,98	1,01	1,04	1,02	1,05	1,03	
66,5	1,00	1,01	0,99	0,982	0,99	0,95	
95,5	1,00	1,00	1,01	0,98	1,02	1,01	
123,0	0,97	1,02	1,00	0,98	1,04	0,99	
149,7	1,00	1,02	1,02	1,01	1,05	1,03	

Tabela 5.9 - Razões de resposta normalizadas na raia de emissão de carbono para a série B de compostos de teste em função da vazão de hélio  $F_P$  em mL.min<sup>-1</sup> e da potência de operação da fonte de microondas  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 40 ng e 45 ng.

P = 60 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	<b>0,90</b>	1,01	<b>1,05</b>	1,02	<b>1,186</b>	<b>1,06</b>	
66,5	<b>0,89</b>	1,02	1,03	1,03	<b>1,147</b>	1,02	
95,5	<b>0,90</b>	1,013	0,99	0,995	<b>1,12</b>	1,00	
123,0	<b>0,91</b>	1,01	1,02	<b>1,018</b>	<b>1,10</b>	1,013	
149,7	1,01	1,041	1,08	<b>1,05</b>	<b>1,15</b>	1,04	
P = 80 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	<b>0,91</b>	<b>0,97</b>	1,00	0,97	<b>1,09</b>	1,02	
66,5	<b>0,925</b>	1,013	1,02	<b>1,021</b>	<b>1,10</b>	1,00	
95,5	<b>0,92</b>	1,008	1,02	1,02	<b>1,10</b>	<b>1,019</b>	
123,0	<b>0,933</b>	0,99	1,02	<b>1,044</b>	<b>1,09</b>	1,02	
149,7	<b>0,90</b>	1,00	1,02	1,03	1,1	1,04	
P = 100 W							
$F_P$	PhF	PhCl	PhBr	PhMeCl	PhCl <sub>2</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	
32,8	<b>0,86</b>	0,98	1,01	1,01	<b>1,13</b>	1,05	
66,5	<b>0,90</b>	1,01	1,00	1,01	<b>1,09</b>	1,00	
95,5	<b>0,92</b>	0,98	1,00	1,00	1,07	1,00	
123,0	<b>0,89</b>	0,98	1,00	1,02	1,03	1,01	
149,7	<b>0,88</b>	1,02	1,04	<b>1,03</b>	1,11	<b>1,05</b>	

Nas Tabelas 5.6 e 5.8 observa-se que para as menores massas de carbono (13 ng a 14 ng), a maioria das razões de resposta normalizadas não diferem de 1, independentemente da potência e vazão empregadas; apenas 12 em 150 valores são significativamente diferentes de 1. Por outro lado, as Tabelas 5.7 e 5.9 indicam que para massas de carbono entre 40 ng e 45 ng, 81 dentre 150 razões de resposta normalizadas são estatisticamente diferentes de 1. Os compostos que eluem mais rapidamente nas duas séries, benzeno, tolueno e fluorobenzeno, e que apresentam picos cromatográficos mais estreitos tendem a apresentar razões de resposta significativamente menores que a unidade; o contrário ocorre com os analitos que eluem tardiamente, os quais tendem a ter razões de resposta maiores que 1.

As observações acima indicam que existe uma possível dependência da resposta com a concentração de carbono detectado. Nos solutos que eluem rapidamente, uma massa de carbono similar à do composto de referência passa pela cela de detecção em um menor intervalo de tempo - já que estes picos são mais estreitos. Assim, ainda que as massas de carbono sejam iguais, as concentrações dos compostos na cela de detecção são diferentes, sendo maiores para os analitos pouco retidos. Aparentemente, quando as concentrações dos eluatos na cela de detecção são elevadas os processos geradores de sinal são menos eficientes. Isto justificaria a observação de que, para massas de carbono da ordem de 40 ng - 45 ng tendem a ser diferentes, o inverso ocorrendo para as massas menores. Portanto, a operação do CG-PIM demanda cuidados para evitar que a resposta seja significativamente afetada pela concentração de carbono na cela de detecção, o que é apoiado pelo formato dos picos observados em alguns dos cromatogramas obtidos. A Figura 5.8 mostra seções ampliadas de cromatogramas da série A de solutos; os picos são de benzeno e n-decano para  $m_c$  entre 13 ng e 14 ng e  $m_c$  entre 40 ng e 45 ng. As escalas de sinal e tempo dos dois cromatogramas são idênticas.

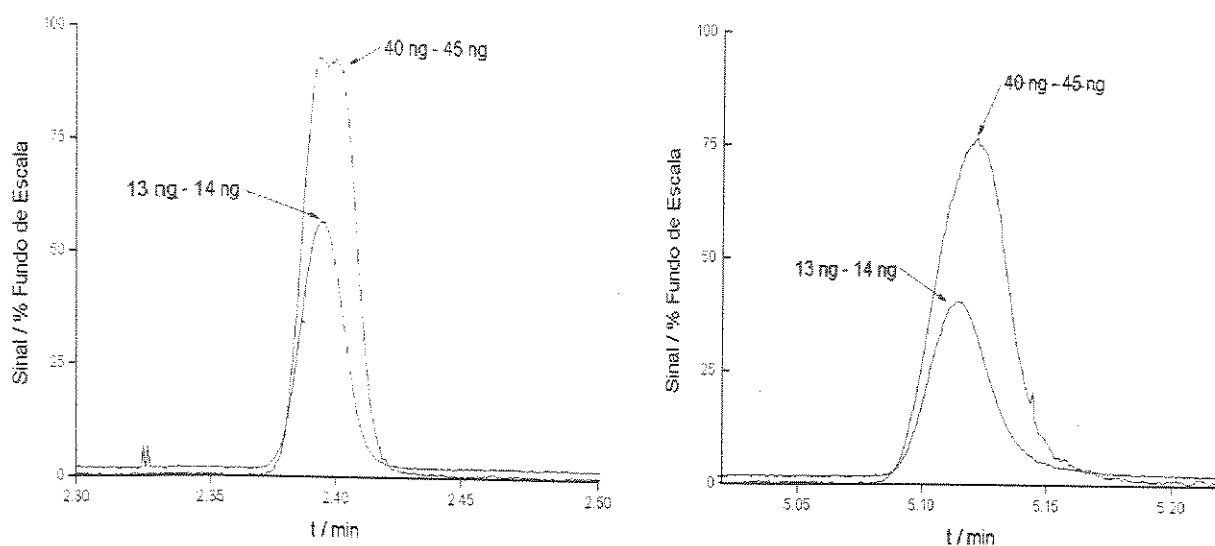


Figura 5.8 - Seções de cromatogramas da série A de testes, mostrando picos do benzeno (esquerda) e n-decano (direita).  $F_p = 35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $P = 60 \text{ W}$ .

Pode ser observado na Figura 5.8 que, para as menores massas, tanto o pico do benzeno quanto do n-decano têm formatos aproximadamente gaussianos e não apresentam deformação. Porém, para 40 ng - 45 ng o formato do topo do pico do benzeno está alterado: onde se esperaria o máximo de sinal existe uma depressão, o que sugere uma supressão da resposta. A alteração da forma do pico do benzeno ocorre justamente na região da banda cromatográfica onde uma maior quantidade de matéria é introduzida no plasma em um intervalo curto de tempo - ou seja, quando a concentração instantânea de analito na cela de descarga é máxima. No caso do n-decano, não se observa alteração no formato do pico correspondente à maior massa. Porém, o pico do n-decano é mais largo; a mesma massa de eluato passa pela cela de detecção em um intervalo de tempo maior. Assim, em comparação ao benzeno, no máximo do pico a concentração instantânea de carbono na cela de detecção é menor.

Não há indícios nos dados de existência de dependência entre a estrutura do eluato e o sinal na raia de carbono. Isto pode ser constatado pela comparação dos comportamentos dos quatro compostos de estruturas similares da Série A, benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, para os quais seria natural a expectativa de comportamento homogêneo. Examinando os valores da Tabela 5.7, observa-se que para o etilbenzeno de quinze valores de  $R_N$ , onze são estatisticamente iguais à unidade, o mesmo ocorrendo para o o-xileno. Entretanto, para o benzeno e o tolueno, poucos valores são estatisticamente unitários - respectivamente, um e três  $R_N$ . O grande número de casos nos quais as razões de resposta normalizadas do etilbenzeno

e do o-xileno são unitárias indica que os seus sinais se assemelham ao n-nonano, o que aparentemente pode ser atribuído ao fato deles terem tempos de retenção muito próximos, conforme mostrado na Figura 5.4. Esta suposição parece ser reforçada pelos compostos clorobenzeno e bromobenzeno, que também eluem próximos ao n-nonano. Segundo a Tabela 5.9 dos 30 valores de  $R_N$  para estes dois compostos, apenas dois são diferentes da unidade. Por outro lado, para o fluorobenzeno, que elui distante do n-nonano mas tem estrutura similar ao clorobenzeno e bromobenzeno, a maior parte dos  $R_N$  é menor do que a unidade.

O comportamento do o-diclorobenzeno não pode ser explicado por uma dependência entre o sinal e a concentração na cela de detecção. Para  $m_c$  entre 40 ng e 45 ng, 11 das 15 razões de resposta para esta substâncias são maiores que a unidade, chegando a um máximo de 1,19 para  $P = 60$  W e  $F_P = 33$  mL.min<sup>-1</sup>. Já para o n-decano, o número de combinações de vazão de hélio e potência de microondas onde  $R_N$  é significativamente maior que um é apenas três. Entretanto, os picos do n-decano são mais largos que os do o-diclorobenzeno. Se fosse considerada apenas a dependência entre o sinal e a concentração na cela de detecção discutida anteriormente, seria esperada uma situação inversa, ou seja, o número de casos onde  $R_N > 1$  deveria ser maior para o n-decano. Neste caso, existe uma provável dependência entre a resposta e o teor em cloro do composto (dentre os halogenados estudados, o-diclorobenzeno é o que apresenta a maior razão entre número de átomos de halogênio e de carbono em sua fórmula molecular).

### 5.3 - Limites de Detecção na Raia de Emissão de Carbono.

Os limites de detecção,  $LD$ , foram estimados para a série A de solutos, em função da potência de microondas e da vazão de hélio. Empregaram-se as mesmas soluções e condições operacionais das avaliações anteriores e massas de carbono entre 13 ng e 14 ng. Os limites de detecção foram calculados de acordo com a Equação 3.1. Para cada potência e vazão de hélio calculou-se também o limite médio de detecção, como sendo a média dos valores para os compostos testados. Os resultados estão listados na Tabela 5.10 e na Figura 5.9.

Tabela 5.10 - Limites de detecção, em  $\text{pg}(\text{C})\cdot\text{s}^{-1}$ , para os compostos da série A em função da vazão de hélio  $F_P$  em  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e da potência de operação  $P$  em W. Massa de carbono atingindo o plasma: entre 13 ng e 14 ng.

P = 60 W							
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Média
35,0	8,9	8,8	8,4	8,5	8,5	8,4	$8,6 \pm 0,2$
65,0	11,4	11,4	11,1	11,1	10,9	11,0	$11,2 \pm 0,2$
95,2	12,3	12,2	12,3	11,9	11,8	12,1	$12,1 \pm 0,2$
125,2	13,0	12,5	12,7	12,4	12,5	12,4	$12,6 \pm 0,2$
146,0	14,7	14,8	14,5	14,7	14,7	15,3	$14,8 \pm 0,2$
P = 80 W							
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Média
35,0	8,7	8,5	8,3	8,4	8,4	8,2	$8,4 \pm 0,2$
65,0	11,1	11,0	10,9	10,8	10,8	10,8	$10,9 \pm 0,1$
95,2	9,8	9,5	9,4	9,5	9,4	9,3	$9,5 \pm 0,2$
125,2	12,6	12,4	12,2	12,2	12,2	12,2	$12,3 \pm 0,2$
146,0	13,6	13,2	13,2	13,3	13,5	13,7	$13,4 \pm 0,2$
P = 100 W							
$F_P$	PhH	PhMe	PhEt	PhMe <sub>2</sub>	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Média
35,0	12,5	12,2	11,9	11,8	12,3	11,7	$12,1 \pm 0,3$
65,0	10,5	10,4	10,4	10,1	10,0	10,0	$10,2 \pm 0,2$
95,2	11,8	11,8	11,7	11,3	11,5	11,4	$11,6 \pm 0,2$
125,2	10,5	10,4	10,4	10,1	10,0	10,0	$10,2 \pm 0,2$
146,0	13,5	13,9	13,8	13,8	13,9	14,1	$13,9 \pm 0,2$

Nota: incertezas expressas como estimativas do desvio-padrão.

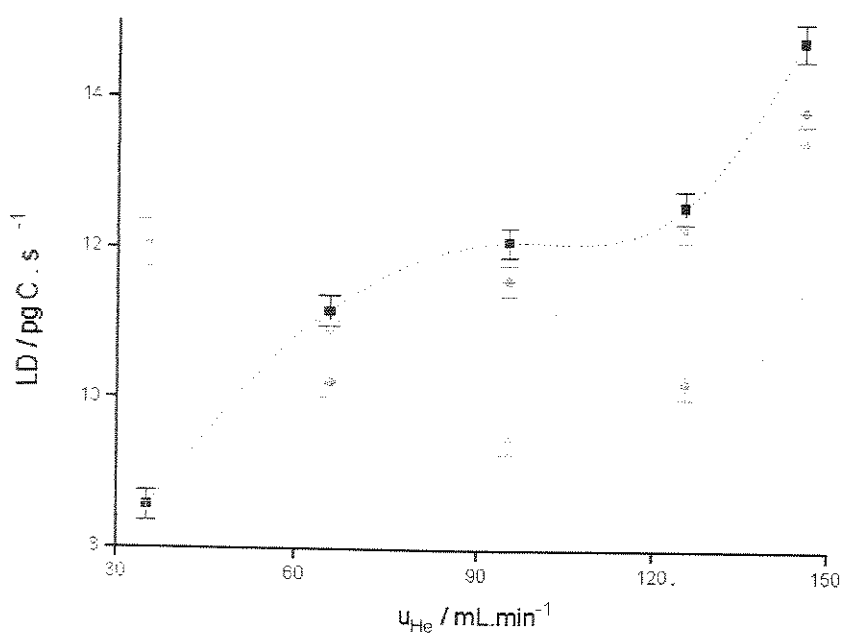


Figura 5.9 - Limites de detecção médios, em  $\text{pg}(\text{C})\cdot\text{s}^{-1}$  para a série A de teste, em função da vazão de hélio e com potências de 60 W (■), 80 W (●) e 100 W (▲).

A variação dos limites de detecção com a vazão é diferente para cada uma das potências estudadas. Com  $P = 60 \text{ W}$ , os limites de detecção aumentam uniformemente com a vazão de hélio - o que é consistente com a diminuição da intensidade do sinal analítico em vazões elevadas; o mesmo ocorre para  $P = 80 \text{ W}$ , embora de forma não tão regular. Para  $P = 100 \text{ W}$ , os limites de detecção variam pouco e de modo não uniforme com a vazão; pode-se explicar este último comportamento considerando os níveis de ruído para cada potência. O ruído aumenta com a potência, e observou-se que quanto maior o ruído, menos confiável é a sua medida (várias medidas consecutivas tendem a resultar valores discrepantes). Com  $100 \text{ W}$  de potência, o ruído é muito alto e suas medidas são dispersas; esta dispersão se reflete sobre os limites de detecção estimados, mascarando eventuais tendências uniformes. No protótipo estudado, para monitoração da raia de emissão de carbono é possível operar com potências e vazões de hélio na parte inferior da faixa estudada, porque a diminuição dos níveis de ruído resulta em relações sinal / ruído mais favoráveis. Os melhores limites de detecção são da ordem de  $8 \text{ a } 9 \text{ pg(C).s}^{-1}$ , comparáveis ao valor de referência mencionado anteriormente ( $2,7 \text{ pg(C).s}^{-1}$ ) e adequados às aplicações analíticas típicas dos sistemas CG-PIM. Estas características do sistema CG-PIM são convenientes em aplicações de rotina, pois, em vazões e potências operacionais baixas a vida útil das celas de descarga é maximizada, o que diminui a frequência de troca das celas e os consequentes reajustes e calibração do instrumento.

## **6 - Resposta do Protótipo #2 nas Raias de Emissão de Halogênios: Cloro, Bromo e Flúor.**

Sensibilidade, seletividade e especificidade são três características típicas dos CG-PIM. Neste capítulo são descritos os estudos destas características nas raias de emissão de cloro, bromo e flúor. Foram investigados os efeitos de variáveis operacionais do sistema sobre a sensibilidade e a seletividade halogênio / carbono. Na raia de emissão de cloro foi estudada a especificidade através de possíveis relações entre a resposta e a natureza do composto químico cromatografado. A sensibilidade do CG-PIM para estes elementos foi caracterizada através das Razões de Resposta, definidas como no Capítulo 5 (Equação 5.1); os motivos para o seu uso, em lugar dos Fatores de Resposta são os mesmos ali justificados. A seletividade foi medida através do parâmetro Seletividade Molar, definido pela Equação 3.2 (Capítulo 3). A especificidade foi medida através das Razões de Resposta Normalizadas, como definidas pela Equação 5.2 (Capítulo 5).

### **6.1 - Caracterização da Raia de Emissão de Cloro (479,5 nm).**

Estudaram-se as condições operacionais de maximização da seletividade e da sensibilidade do equipamento: sintonia do sistema de geração de plasma, potência de microondas e vazão de hélio de alimentação. Também foram comparadas, para estudo de possíveis efeitos estruturais sobre o sinal, as razões de resposta para uma série de compostos halogenados de diferentes estruturas e obtidas com diversas vazões de hélio e potências de operação. Os ensaios foram conduzidos com celas de detecção de quartzo e de cerâmica, ambas com  $\varnothing_{\text{interno}} = 3 \text{ mm}$ .

#### **6.1.A - Efeito das Condições de Sintonia do Sistema sobre o Sinal na Raia de Cloro.**

A sintonia do conjunto fonte de microondas, cavidade e cela de descarga de um sistema CG-PIM é habitualmente efetuada ajustando-se os elementos sintonizadores da cavidade até que a potência refletida (potência não consumida na geração de plasma e que retorna à fonte de microondas) seja minimizada [115]. Nos testes iniciais com o CG-PIM (Capítulo 4) determinou-se que para uma grande faixa de combinações dos dois dispositivos sintonizadores da cavidade ressonante, a potência refletida lida na fonte de microondas permanecia mínima e aproximadamente constante - o que, em princípio, indicaria que o sistema estaria sintonizado. Entretanto observou-se que, dentro desta faixa de ajustes aparentemente similares, o sinal para halogênios variava bastante com a posição destes elementos de sintonia. Deste modo, o primeiro passo

dos ensaios de caracterização da raia de emissão de cloro foi determinar qual a posição dos sintonizadores na qual eram maximizadas a sensibilidade e a seletividade, já que o procedimento convencional, o monitoramento da potência refletida, não garantia que a sintonia estivesse adequada à detecção destes elementos químicos.

Na raia de cloro, a otimização da sintonia com cada uma das celas de descarga testadas foi feita cromatografando-se uma solução contendo clorofórmio e benzeno, com diversas combinações de posição dos sintonizadores capacitivo e dielétrico da cavidade. As condições cromatográficas estão listadas abaixo.

1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30;  $L = 30\text{ m}$ ,  $d_i = 0,25\text{ mm}$ ,  $d_f = 0,25\text{ }\mu\text{m}$  (Alltech).
- Gás de Arraste: He a  $0,8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Injetor:  $T_{inj} = 180^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:95; Volume de Injeção =  $0,2\text{ }\mu\text{L}$
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: rampa de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $50^\circ\text{C}$  até  $70^\circ\text{C}$ .

2 - Solução de Teste.

Clorofórmio e benzeno em isooctano, com concentrações ajustadas para que a massa de Cl (proveniente do  $\text{CHCl}_3$ ) atingindo o detector fosse de ca. de 25 ng e a massa de carbono (do  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ca. de 135 ng.

3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He:  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Potência de Microondas: 60 W.
- Cella de Detecção: quartzo ou cerâmica ( $\varnothing_{\text{interno}} = 3\text{ mm}$ ).

4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado: 479,5 nm (Cl); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador: 0,1 mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora: 900 V

5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $2,5 \times 10^{-7}\text{ A/V}$  a  $5 \times 10^{-9}\text{ A/V}$ .

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta = 20 Hz.

O sistema de notação usado aqui para referenciar as diversas combinações de posição dos sintonizadores é o seguinte:

- O sintonizador capacitivo é ajustado girando-se um parafuso na frente da cavidade. A posição zero do ajuste deste elemento foi definida como sendo quando 10,0 mm deste parafuso ficava fora do corpo da cavidade. As demais posições eram referidas em relação à esta, contando-se o número de voltas dadas no parafuso de ajuste a partir da posição de referência: +1 corresponde a uma volta abrindo o parafuso, -1 a uma volta fechando o parafuso e assim por diante.
- O ajuste do sintonizador dielétrico (uma barra cerâmica introduzida em uma perfuração lateral da cavidade) é determinado pela profundidade com que este é introduzido na cavidade. Para registro da posição de ajuste deste elemento foi adotado o comprimento da barra cerâmica exposto fora da cavidade, em mm: e.g., na posição

40 a profundidade de introdução da barra na cavidade era tal que 40 mm desta ficavam expostos.

Para o sintonizador dielétrico observou-se que a faixa de ajuste para o era bastante estreita, independente da posição do sintonizador capacitivo. Com celas de cerâmica e de quartzo somente obtiveram-se cromatogramas aproveitáveis na posição 38. Para as demais posições testadas (entre 42 e 37), ocorria um aumento considerável do ruído e da instabilidade da linha de base, assim como diminuição da estabilidade do plasma e facilidade de extinção.

Para o sintonizador capacitivo, com ambas as celas de detecção e com o sintonizador dielétrico em 38 foram obtidos cromatogramas para ajuste de posição entre 0 e +7; acima desta, o plasma tornava-se instável e extinguia. Na Figura 6.1 é mostrada uma série de cromatogramas obtida com cела de quartzo; os conseguidos usando cела de cerâmica são similares.

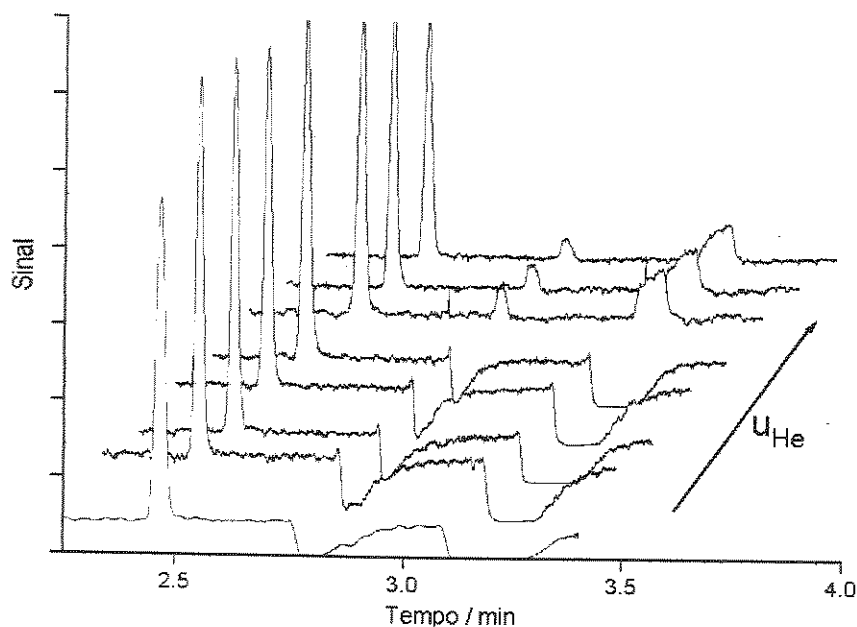


Figura 6.1 - Cromatogramas da Mistura de Teste para Posições do Sintonizador Capacitivo entre 0 e +7, Posição do Sintonizador Dielétrico fixa em 38 e Cела de Detecção de Quatrzo (ordem de eluição dos compostos: 1 -  $\text{CHCl}_3$ ; 2 -  $\text{C}_6\text{H}_6$  e 3 - isooctano).

A altura do pico do clorofórmio é máxima entre as posições +1 e +4. O pico do benzeno é negativo até a posição +4; a partir daí, fica positivo e aproximadamente constante. Para os ajustes nos quais o pico do benzeno é negativo ocorreria seletividade  $\text{Cl} / \text{C}$  infinita - o que, numa primeira abordagem, seria bastante adequado. Na verdade estes picos negativos podem representar uma situação problemática quando da aplicação do CG-PIM em rotina analítica porque o funcionamento dos

programas de análise de cromatogramas digitalizados muitas vezes é prejudicado pela presença desses picos. Além disso, no caso de amostras complexas, como é o caso de materiais de origem ambiental e biológica, frequentemente não é possível a resolução completa dos picos, ocorrendo superposição parcial. Por exemplo, quando ocorrer separação incompleta de um analito clorado de um não clorado, o pico cromatográfico do clorado será deformado pelo sinal negativo que ocorre com a eluição do não-clorado e, eventualmente, poderia ser até suprimido. Assim, ainda que com prejuízo da seletividade, para os trabalhos subsequentes a posição do sintonizador capacitivo foi fixada entre  $+4\frac{1}{2}$  para trabalhos com ambas as celas de detecção empregadas: eventuais picos espúrios de não-clorados são positivos, sem grande deterioração significativa do sinal dos clorados.

Embora a experimentação realizada não tenha sido planejada para estabelecer a razão dos picos negativos, esta pode ser especulada a partir de observações sobre o comportamento do CG-PIM nas condições em que esses picos ocorrem. Conforme o sintonizador capacitivo era girado no sentido horário, a pluma de plasma ficava mais larga e tornava-se amarelada. Isto indica que está ocorrendo incandescência da cela de detecção por ação do plasma, o que levaria a um aumento do sinal de fundo. Essa incandescência geraria a emissão de contínuo, que na raia do cloro utilizada seria observada como sinal de fundo. A entrada dos analitos e do solvente no plasma retiraria energia do plasma para sua fragmentação e excitação. Nos casos do benzeno e do isooctano na amostra referente à Figura 6.1, a retirada de energia não seria concomitante com emissão na raia de cloro e, portanto, só se observaria a diminuição do sinal de fundo. O aspecto dos cromatogramas em que ocorrem tais supressões - os picos negativos - parece corroborar esta suposição. Observando-se estes cromatogramas nota-se que as supressões são mais pronunciadas e têm maior tempo de duração nas posições de eluição do isooctano. Como ele era o solvente, em todas as corridas a sua quantidade no plasma era maior que a do benzeno, o que justifica o maior efeito de supressão de sinal de fundo.

### 6.2.B - Efeito da Vazão de Hélio e Potência de Operação sobre o Sinal na Raia de Cloro.

Para serem determinadas a vazão de hélio e potência de microondas que maximizam a seletividade e a sensibilidade na raia de emissão de cloro, foram obtidos cromatogramas de soluções de teste contendo clorofórmio e benzeno em isooctano, também com celas de detecção de quartzo e cerâmica e com as condições cromatográficas listadas em 6.1.A. Foram utilizadas vazões de hélio entre 231 mL.min<sup>-1</sup> e 1501 mL.min<sup>-1</sup> para cela de quartzo, e 216 mL.min<sup>-1</sup> e 1559 mL.min<sup>-1</sup> para cela de cerâmica, com potências de operação de 60 W, 80 W e 100 W. As concentrações das soluções de teste foram ajustadas para que as massas de cloro e carbono eluidas fossem respectivamente:

- para cela de quartzo: 29 ng cloro de (CHCl<sub>3</sub>) e 124 ng de carbono (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); a razão entre o número de moles de carbono eluidos com o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e o número de moles de cloro eluidos com o CHCl<sub>3</sub> é de 12,6;
- para cela de cerâmica: 25 ng cloro de (CHCl<sub>3</sub>) e 424 ng de carbono (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); a razão número de moles de carbono / número de moles de cloro é de 50,2.

A faixa de vazões empregadas limitou-se às vazões máximas acima porque a linha de gases construída não possibilita vazões controladas de hélio superiores a 1600 mL.min<sup>-1</sup>.

i) *Comportamento das Razões de Resposta na Raia de Emissão de Cloro.* Através das áreas dos picos do CHCl<sub>3</sub> e das respectivas massas de cloro, calcularam-se as razões de resposta, que estão listadas na Tabela 6.1. Os comportamentos das razões de resposta em função da vazão de hélio são mostrados nas Figuras 6.2 e 6.3.

Tabela 6.1 - Razões de Resposta <sup>a</sup> R em 10<sup>3</sup> Unidades de Área.ng<sup>-1</sup>Cl na Raia de Emissão de Cloro (479,5 nm), em Função da Potência de Operação de Microondas e da Vazão de Hélio e para Celas de Detecção de Quartzo e Cerâmica.

Quartzo:		U <sub>He</sub> , mL.min <sup>-1</sup> :				
P, W	231	428	654	908	1191	1501
60	12,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	26 ± 2	34 ± 3	40 ± 6	40 ± 3	49 ± 1
80	22 ± 1	40 ± 1	43 ± 1	60 ± 3	57 ± 0,6	64 ± 5
100	31 ± 4	48 ± 4	55 ± 8	69 ± 5	71 ± 4,89	80 ± 4
Cerâmica:		U <sub>He</sub> , mL.min <sup>-1</sup> :				
P, W	216	410	641	910	1216	1559
60	10 ± 1	10,2 ± 0,6	10,5 ± 0,9	8,1 ± 0,6	6,5 ± 0,3	6,8 ± 0,1
80	12,3 ± 0,6	13,2 ± 0,2	17,1 ± 0,3	12,0 ± 0,2	10,8 ± 0,2	11,7 ± 0,3
100	16,6 ± 0,2	16,2 ± 0,3	18,9 ± 0,3	14,8 ± 0,2	12,2 ± 0,7	14,0 ± 0,4

a) resultados normalizados para ganho =  $1 \times 10^{-9}$ ; b) incertezas expressas como estimativas de desvio-padrão de injeções em triplicata.

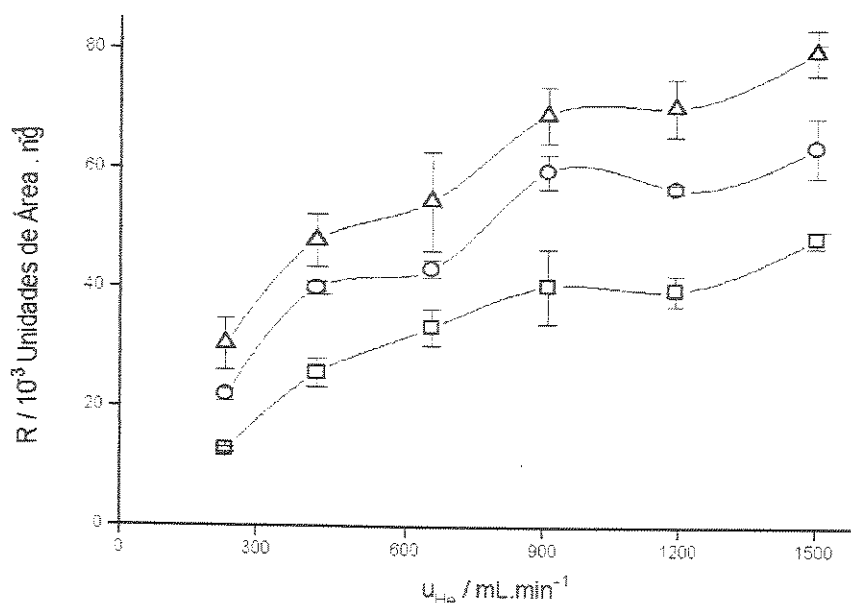


Figura 6.2 - Razões de Resposta na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□), 80 W (O) e 100 W (Δ), Medidas com Celas de Detecção de Quartzo.

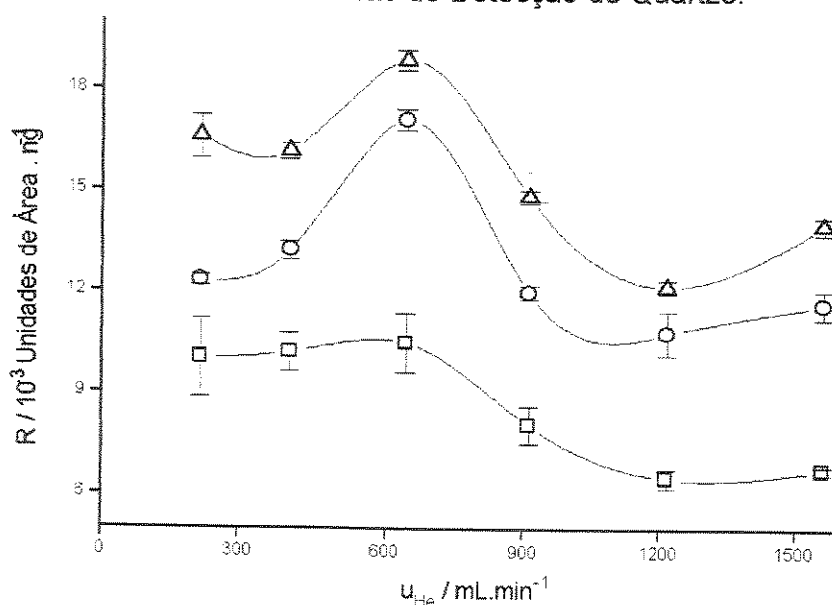


Figura 6.3 - Razões de Resposta na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□), 80 W (O) e 100 W (Δ), Medidas com Celas de Detecção de Cerâmica.

Os dados da Tabela 6.1 e das Figuras 6.2 e 6.3 mostram que para as duas celas testadas, a resposta na raia de cloro tende a aumentar com a potência. Entretanto, as razões de respostas variam com a vazão de maneira diversa conforme a cela utilizada:

- na cela de quartzo, para todas as potências estudadas existe uma tendência bem definida de aumento do sinal com a vazão;
- na cela de cerâmica ocorre maximização nas curvas Razão de Resposta x Vazão de Hélio, em torno de  $640 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de hélio.

O comportamento do sinal com cela de detecção de cerâmica é bastante próximo daquele descrito para protótipos CG-PIM similares [17]. [19]. O mesmo não ocorre para cela de detecção de quartzo pois, na faixa de vazões estudadas não há um máximo de resposta, como comumente reportado na literatura. Outro aspecto interessante é a diferença de magnitude do sinal: mesmo considerando que a troca de celas entre os ensaios envolveu realinhamento dos componentes óticos do sistema, o que poderia comprometer a comparabilidade dos valores absolutos obtidos nas duas séries de testes, para uma mesma vazão de hélio o sinal com cela de quartzo é apreciavelmente superior ao obtido com cela de cerâmica. Esta maior amplitude do sinal com cela de detecção de quartzo indica que este material propicia maior eficiência na transferência de potência da fonte de microondas para o plasma. Pode haver alguma contribuição de diferenças do diâmetro interno das celas sobre estes resultados: ainda que o diâmetro nominal das duas celas seja idêntico, não é impossível que as dimensões reais seja diferentes.

ii) *Limites de Detecção na Raia de Emissão de Cloro.* Os limites de detecção (LD) foram calculados a partir das razões entre o sinal e o ruído observado e estão relacionados na Tabela 6.2 e Figuras 6.4 e 6.5.

Tabela 6.2 - Limites de Detecção em  $\text{pg Cl} \cdot \text{s}^{-1}$  na Raia de Emissão de Cloro ( $479,5 \text{ nm}$ ), em Função da Potência de Operação de Microondas e da Vazão de Hélio e para Celas de Detecção de Quartzo e Cerâmica.

Quartzo:		$u_{\text{He}}, \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ :				
P, W	231	428	654	908	1191	1501
60	123	62	50	125	60	116
80	49	56	49	85	42	114
100	28	45	27	54	41	48
Cerâmica:		$u_{\text{He}}, \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ :				
P, W	216	410	641	910	1216	1559
60	52	65	81	115	141	202
80	51	51	96	119	119	159
100	43	59	79	93	133	131

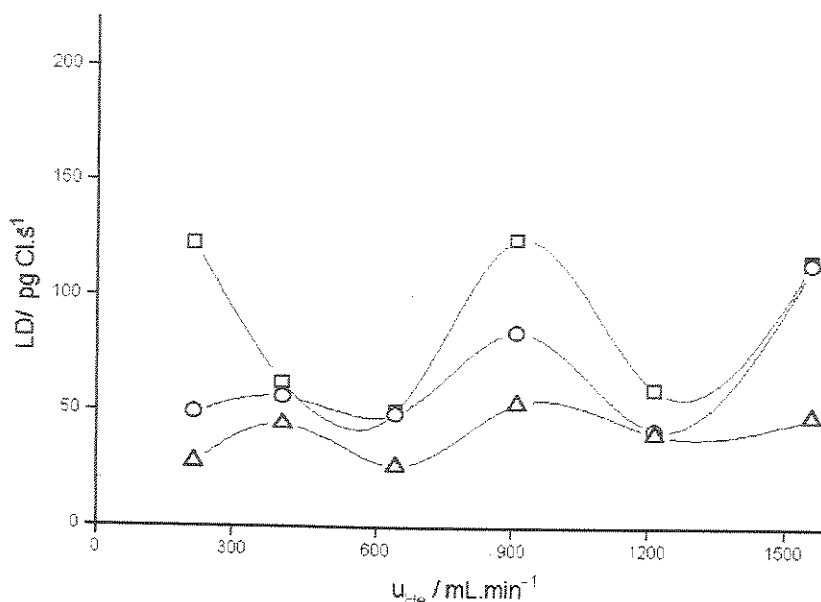


Figura 6.4 - Limites de Detecção na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□), 80 W (○) e 100 W (Δ), Medidas com Celas de Detecção de Quartzo.

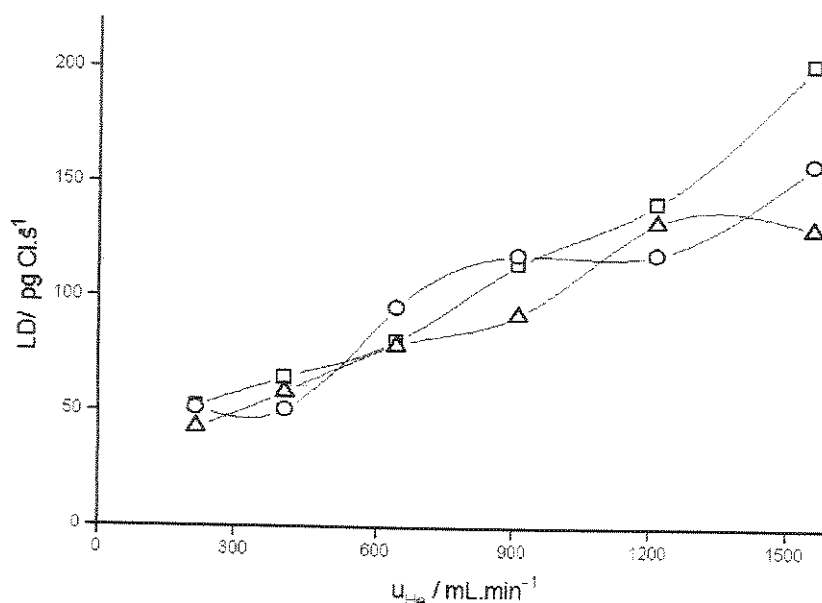


Figura 6.5 - Limites de Detecção na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□), 80 W (○) e 100 W (Δ), Medidas com Celas de Detecção de Cerâmica.

Da Figura 6.5 pode-se concluir que com cela de detecção de cerâmica, existe um claro favorecimento da detectabilidade em vazões baixas. Por outro lado, com cela de quartzo (Figura 6.4), não se consegue discriminar tendência de variação dos LD na faixa de vazões usadas. Entretanto, os dados da Tabela 6.2 mostram que para a maior

parte das vazões estudadas e com as duas celas de detecção, a sensibilidade aumenta com a potência de operação da fonte de microondas. Ainda que o nível de ruído aumente com a potência, na maior parte dos ensaios este aumento foi menor que o correspondente incremento das razões de resposta, causando esta diminuição dos limites de detecção.

Comparando-se especificamente as sensibilidades obtidas com celas de quartzo e cerâmica listada na Tabela 6.2, a primeira é favorecida: para 14 das 18 combinações vazão / potência avaliadas, os limites de detecção com cela de quartzo são menores. Na Figura 6.6, são apresentadas seções de cromatogramas da solução de teste realizados com ambas as celas, onde pode-se visualizar a melhor razão sinal / ruído na cela de detecção de quartzo. Ambos cromatogramas foram coletados com  $P = 100 \text{ W}$  e na vazão mais alta estudada para cada cela de detecção ( $1501 \text{ mL.min}^{-1}$  para cela de quartzo e  $1559 \text{ mL.min}^{-1}$  para cela de cerâmica); as massas de cloro correspondentes aos picos mostrados são próximas ( $25 \text{ ng}$  e  $29 \text{ ng}$ , respectivamente). As escalas dos eixos de sinal dos cromatogramas foram ajustadas para que o tamanho dos picos mostrados fossem similares.

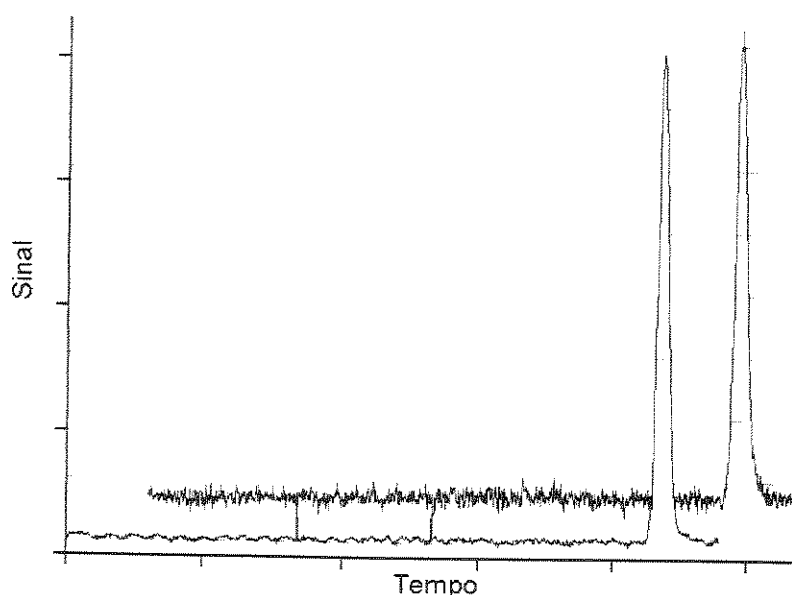


Figura 6.6 - Seções de Cromatogramas da Solução de Teste, Obtidos com Celas de Detecção de Quartzo (abaixo) e Cerâmica (acima),  $P = 100 \text{ W}$  e  $u_{\text{He}} \approx 1500 - 1550 \text{ mL.min}^{-1}$ , Mostrando Parte das Linhas de Base e os Picos do  $\text{CHCl}_3$ . Escalas do Eixo de Sinal Redimensionadas para que o Tamanho dos Picos de  $\text{CHCl}_3$  Mostrados sejam Similares.

iii) *Seletividades Cloro / Carbono*. As seletividades foram calculadas a partir das áreas dos picos do clorofórmio e do benzeno e das respectivas massas de cloro e carbono, sendo mostradas na Tabela 6.3. As Figuras 6.7 e 6.8 mostram a variação da

seletividade com a vazão e hélio para as potências de operação e celas de detecção empregadas.

Tabela 6.3 - Seletividades Molares Cl / C na Raia de Emissão de Cloro (479,5 nm), em Função da Potência de Operação de Microondas e da Vazão de Hélio e para Celas de Detecção de Quartzo e Cerâmica.

Quartzo:		$u_{He}, mL.min^{-1}$ :				
P, W	231	428	654	908	1191	1501
60	20	41	76	90	91	154
80	26	44	80	102	104	n.d.
100	31	46	78	n.d.	n.d.	n.d.
Cerâmica:		$u_{He}, mL.min^{-1}$ :				
P, W	216	410	641	910	1216	1559
60	44	88	421	298	330	1562
80	30	72	368	377	429	1454
100	33	74	280	335	362	1330

Nota: n.d. = não determinado (pico do benzeno negativo).

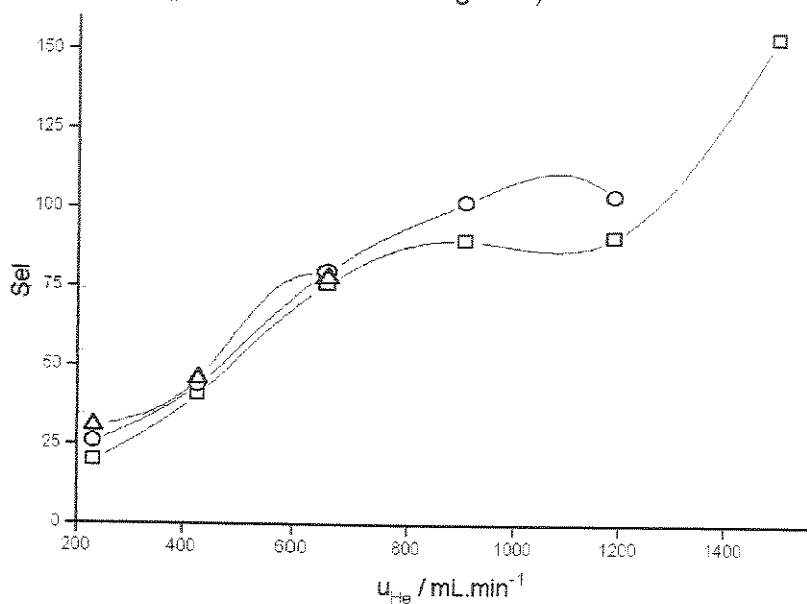


Figura 6.7 - Seletividades Molares Cl / C na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W ( $\square$ ), 80 W ( $\circ$ ) e 100 W ( $\Delta$ ), Medidas com Celas de Detecção de Quartzo.

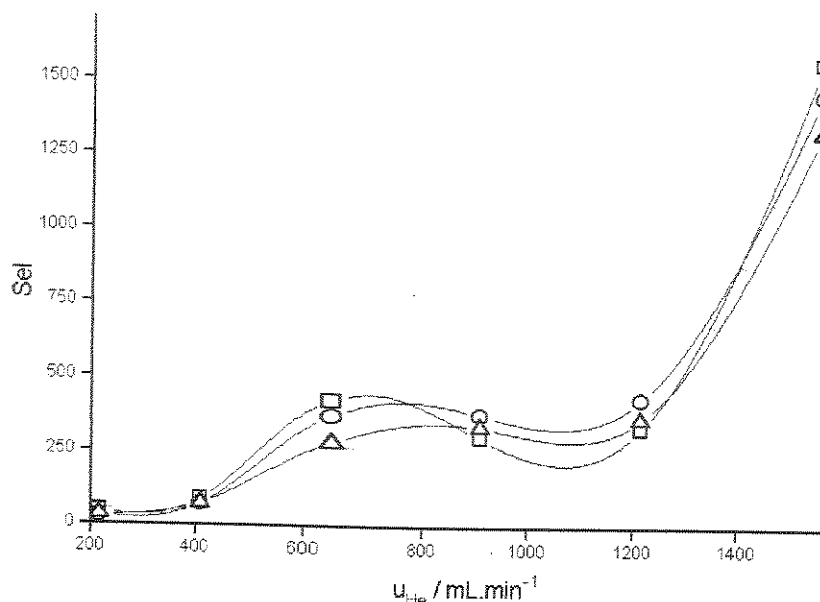


Figura 6.8 - Seletividades Molares Cl / C na Raia de Emissão de Cloro em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□), 80 W (○) e 100 W (△), Medidas com Celas de Detecção de Cerâmica.

Como pode ser observado nas Figuras 6.7 e 6.8, com as duas celas a seletividade tende a aumentar com a vazão de hélio; por outro lado, variações de potência têm efeito menos pronunciado do que variações de vazão. Os valores obtidos com cela de detecção de cerâmica, entretanto, são muito melhores que aqueles com cela de quartzo. Além disso, nos cromatogramas obtidos com cela de quartzo e em vazões e potências de operação altos o pico do benzeno era negativo.

iv) *Condições Analíticas: Seletividade versus Sensibilidade.* Os estudos de seletividade e sensibilidade descritos nos itens anteriores permitem algumas considerações gerais sobre a escolha de condições analíticas para operação do CG-PIM na raia de emissão de cloro. As Figuras 6.9 e 6.10 a seguir serão usadas como base para as discussões.

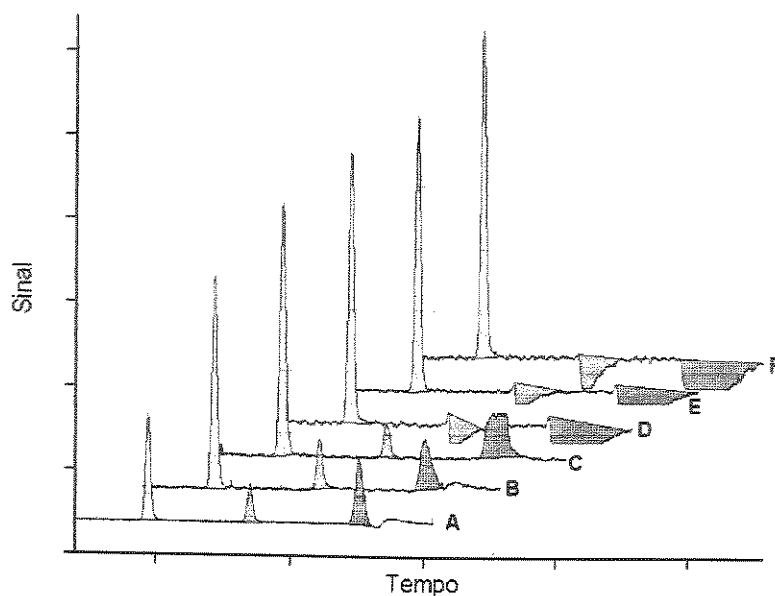


Figura 6.9 - Cromatogramas da Mistura de Teste com Cella de Detecção de Quartzo, Potência de Operação = 100 W e Diferentes Vazões de Alimentação de Hélio (legenda abaixo da Figura 6.10). Identificação dos picos:  $\text{CHCl}_3$  = cinza,  $\text{C}_6\text{H}_6$  = verde e isooctano = vermelho.

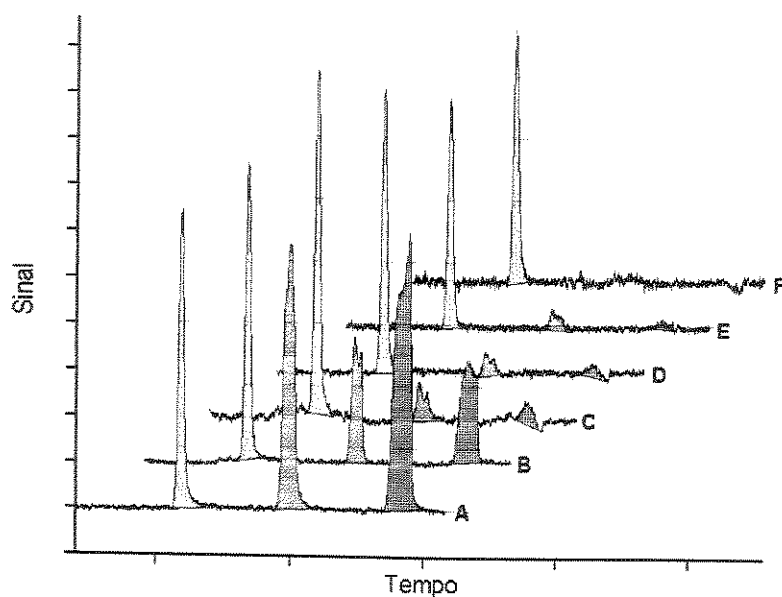


Figura 6.10 - Cromatogramas da Mistura de Teste com Cella de Detecção de Cerâmica, Potência de Operação = 100 W e Diferentes Vazões de Alimentação de Hélio (legenda abaixo). Identificação dos picos idêntica à da Figura 6.9.

Legenda →	A	B	C	D	E	F
Quartzo	231 mL.min <sup>-1</sup>	428 mL.min <sup>-1</sup>	654 mL.min <sup>-1</sup>	908 mL.min <sup>-1</sup>	1191 mL.min <sup>-1</sup>	1501 mL.min <sup>-1</sup>
Cerâmica	216 mL.min <sup>-1</sup>	410 mL.min <sup>-1</sup>	641 mL.min <sup>-1</sup>	910 mL.min <sup>-1</sup>	1216 mL.min <sup>-1</sup>	1559 mL.min <sup>-1</sup>

O cromatograma (F) da Figura 6.9 corresponde a um extremo de seletividade Cl / C, por causa do pico negativo do benzeno. A comparação deste cromatograma com o cromatograma correspondente na Figura 6.10 revela que aquele obtido com cela de quartzo apresenta menor nível de ruído e linha de base mais regular. O cromatograma com cela de cerâmica apresenta acentuado "wander" da linha de base, claramente observável à direita do pico do clorofórmio. Se o conhecimento da amostra for tal que permita a presença de picos negativos sem prejuízo da análise dos demais picos, então as condições experimentais selecionadas serão cela de quartzo, vazão de hélio de cerca de  $1500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e potência de 100 W. Isto se deve ao fato de que tanto o ruído como o "wander" têm efeitos indesejáveis sobre os algoritmos de intergração de picos cromatográficos [111]. Por outro lado, em amostras complexas, nas quais a presença de picos negativos pode mascarar a detecção de analitos desconhecidos, seria em condições onde estes picos negativos não aparecem (cela de cerâmica e vazões de hélio altas). Assim, poderiam ser feitos ensaios exploratórios com a amostra visando estabelecer se os seus componentes clorados podem ser quantificados a despeito dos maiores ruído e instabilidade da linha de base. Na pior situação possível, isto é, quando não é tolerável a presença de picos negativos nem níveis maiores de ruído e "wander" da linha de base, a alternativa seria a seleção de condições onde há boa sensibilidade, baixo nível de ruído e linha de base estável - o que acontece com cela de quartzo, vazão de cerca de  $650 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de hélio e potência de operação de 100 W. Nestas condições, têm-se um limite de detecção para cloro de  $27 \text{ pg Cl} \cdot \text{s}^{-1}$  (Tabela 6.2), com seletividade molar Cl / C igual a 79 (Tabela 6.3). Para finalidade de comparação destes valores com a literatura, alguns valores reportados de seletividade e sensibilidade em raia de emissão de cloro obtidos em protótipos CG-PIM similares ao em teste são listados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Valores de Literatura para Limites de Detecção  $LD$  (em  $\text{pg Cl} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e Seletividades Molares  $Sel$  em Linhas de Emissão de Cl para Sistemas CG-PIM.

LD	Sel	Ref.
16	1400	[4]
39	25000	[3]
60	510	[2]
115	610	[2]
500	-	[2]
800	20	[2]
4500	150	[2]

Em comparação aos valores da Tabela 6.4, a seletividade nas condições operacionais em avaliação (79) é baixa, mas pode ser adequada para análise de uma amostra desde que isto tenha sido constatado pelos ensaios exploratórios recomendados. De qualquer modo, a sensibilidade obtida é comparável aos melhores valores listados nesta tabela, assim como as seletividades com cela de cerâmica e vazões de hélio altas.

#### 6.1.C - Dependência entre Resposta para Cloro, Estrutura do Composto Cromatografado e Condições Operacionais.

Os experimentos e resultados discutido nesta seção visaram o estudo da existência de dependência entre o sinal na raia de cloro, a natureza do composto cromatografado e as condições em que ele elue e, se esta dependência pode ser minimizada. Este trabalho foi realizado cromatografando-se soluções em isooctano de nove compostos clorados alifáticos (clorofórmio, 1,2-dicloroetano, 1-clorobutano, hexacloroetano, tetracloroetileno e 1-bromo-3-cloropropano) e aromáticos (clorobenzeno, diclorobenzeno e p-clorotolueno). Foram obtidos cromatogramas com celas de detecção de quartzo e cerâmica, em dois níveis de potência de microondas (60 W e 100 W) e com vazões de alimentação de hélio de 216 mL.min<sup>-1</sup>, 641 mL.min<sup>-1</sup> e 1559 mL.min<sup>-1</sup> (cela de cerâmica) e 231 mL.min<sup>-1</sup>, 654 mL.min<sup>-1</sup> e 1501 mL.min<sup>-1</sup> (cela de cerâmica). Os ensaios foram conduzidos em duas séries: numa delas, as concentrações dos compostos nas soluções foram ajustadas para que a massa eluída de cada substância correspondesse a cerca de 8 ng de cloro detectados; na outra, as concentrações foram tais que 50 ng de cloro fossem detectados por composto. As condições cromatográficas estão listadas abaixo.

##### 1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30; L = 30 m, d<sub>i</sub> = 0,25 mm, d<sub>f</sub> = 0,25 µm (Alltech).
- Gás de Arraste: He a 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.
- Injetor: T<sub>inj</sub> = 250°C; Razão de Divisão = de 1:95 a 1:105; Volume de Injeção = 0,2 µL.
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: isotérmica por 3 min a 45°C, seguida de rampa de 2,5°C.min<sup>-1</sup> até 55°C e 25°C.min<sup>-1</sup> até 120°C.

##### 2 - Solução de Teste.

Substâncias listadas acima em isooctano, com concentrações ajustadas para que a massa de cloro atingindo o detector fosse de ca. de 8 ng ou 50 ng.

##### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He: vide texto.
- Potência de Microondas: vide texto.
- Cela de Detecção: quartzo ou cerâmica (Ø<sub>interno</sub> = 3 mm).

##### 4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado: 479,5 nm (Cl); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador: 0,1 mm;

- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora: 900 V

5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $1 \times 10^{-7}$  A/V a  $2.5 \times 10^{-9}$  A/V.

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta = 20 Hz.

As comparações entre as respostas observadas para os compostos de teste, nas condições acima listadas, foram baseadas nas Razões de Resposta Normalizadas, já definidas e empregadas anteriormente (Capítulo 5). Foi usado como composto de referência o tetracloroetileno, por ter retenção intermediária dentre os demais usados. Os resultados estão listados nas Tabelas 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8.

Tabela 6.5 - Razões de Resposta Normalizadas ao Tetracloroetileno em Função da Vazão de Hélio e com Potência de Microondas de 60 W. Massa de Cloro Eluída: 8 ng.

Composto	Cela de Quartzo			Cela de Cerâmica		
	231 mL.min <sup>-1</sup>	654 mL.min <sup>-1</sup>	1501 mL.min <sup>-1</sup>	216 mL.min <sup>-1</sup>	641 mL.min <sup>-1</sup>	1559 mL.min <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	0,97 ± 0,03	0,90 ± 0,07	0,92 ± 0,07	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	n.d.
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,95 ± 0,05	0,95 ± 0,02	0,90 ± 0,05	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,5	n.d.
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1,03 ± 0,09	0,92 ± 0,09	0,92 ± 0,03	1,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	n.d.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1,16 ± 0,06	1,15 ± 0,04	1,12 ± 0,05	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2	n.d.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,01 ± 0,06	1,11 ± 0,04	1,07 ± 0,03	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,2	n.d.
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	1,14 ± 0,09	1,22 ± 0,02	1,12 ± 0,03	1,7 ± 0,2	0,94 ± 0,02	n.d.
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,00 ± 0,07	1,19 ± 0,06	1,13 ± 0,05	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,3	n.d.
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,98 ± 0,06	1,07 ± 0,04	1,03 ± 0,02	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	n.d.

Tabela 6.6 - Razões de Resposta Normalizadas ao Tetracloroetileno em Função da Vazão de Hélio e com Potência de Microondas de 100 W. Massa de Cloro Eluída: 8 ng.

Composto	Cela de Quartzo			Cela de Cerâmica		
	231 mL.min <sup>-1</sup>	654 mL.min <sup>-1</sup>	1501 mL.min <sup>-1</sup>	216 mL.min <sup>-1</sup>	641 mL.min <sup>-1</sup>	1559 mL.min <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	0,98 ± 0,02	0,82 ± 0,05	0,93 ± 0,01	1,1 ± 0,3	1,11 ± 0,07	0,9 ± 0,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,00 ± 0,01	0,86 ± 0,05	0,927 ± 0,002	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,3	0,94 ± 0,09
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1,05 ± 0,03	0,87 ± 0,03	0,85 ± 0,07	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1,16 ± 0,01	1,15 ± 0,09	0,99 ± 0,07	1,5 ± 0,1	1,20 ± 0,04	1,0 ± 0,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,04 ± 0,05	1,09 ± 0,06	1,01 ± 0,01	1,3 ± 0,1	1,29 ± 0,07	1,15 ± 0,09
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	1,15 ± 0,02	1,11 ± 0,05	0,86 ± 0,10	1,6 ± 0,3	1,0 ± 0,1	1,18 ± 0,09
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,08 ± 0,04	1,07 ± 0,05	1,01 ± 0,04	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,2	0,98 ± 0,07
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	1,05 ± 0,01	1,112 ± 0,009	0,99 ± 0,07	1,0 ± 0,2	1,11 ± 0,05	1,2 ± 0,1

Tabela 6.7 - Razões de Resposta Normalizadas ao Tetracloroetileno em Função da Vazão de Hélio e com Potência de Microondas de 60 W. Massa de Cloro Eluída: 50 ng.

Composto	Cela de Quartzo			Cela de Cerâmica		
	231 mL.min <sup>-1</sup>	654 mL.min <sup>-1</sup>	1501 mL.min <sup>-1</sup>	216 mL.min <sup>-1</sup>	641 mL.min <sup>-1</sup>	1559 mL.min <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	0,95 ± 0,04	0,89 ± 0,03	0,86 ± 0,03	0,84 ± 0,07	0,93 ± 0,05	0,6 ± 0,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,89 ± 0,02	0,86 ± 0,04	0,74 ± 0,07	0,90 ± 0,08	0,86 ± 0,06	0,8 ± 0,1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	0,84 ± 0,04	0,53 ± 0,02	0,41 ± 0,03	2,3 ± 0,5	0,75 ± 0,03	0,8 ± 0,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1,10 ± 0,09	0,82 ± 0,07	0,62 ± 0,05	1,5 ± 0,4	0,88 ± 0,09	1,1 ± 0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,95 ± 0,06	0,94 ± 0,08	0,80 ± 0,05	1,5 ± 0,1	0,97 ± 0,02	1,1 ± 0,2
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	1,09 ± 0,04	0,8 ± 0,1	0,54 ± 0,07	2,71 ± 0,04	0,75 ± 0,05	0,9 ± 0,1
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,06 ± 0,07	0,94 ± 0,04	0,81 ± 0,01	1,37 ± 0,05	0,91 ± 0,05	0,71 ± 0,01
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	1,00 ± 0,07	1,05 ± 0,05	1,04 ± 0,03	1,03 ± 0,03	0,98 ± 0,09	0,9 ± 0,2

Tabela 6.8 - Razões de Resposta Normalizadas ao Tetracloroetileno em Função da Vazão de Hélio e com Potência de Microondas de 100 W. Massa de Cloro Eluída: 50 ng.

Composto	Cela de Quartzo			Cela de Cerâmica		
	231 mL.min <sup>-1</sup>	654 mL.min <sup>-1</sup>	1501 mL.min <sup>-1</sup>	216 mL.min <sup>-1</sup>	641 mL.min <sup>-1</sup>	1559 mL.min <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	0,95 ± 0,06	0,89 ± 0,01	0,89 ± 0,01	0,98 ± 0,02	0,99 ± 0,04	1,0 ± 0,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,92 ± 0,07	0,86 ± 0,03	0,80 ± 0,04	0,98 ± 0,04	0,91 ± 0,05	0,8 ± 0,1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	0,83 ± 0,08	0,70 ± 0,07	0,3 ± 0,1	0,98 ± 0,04	0,72 ± 0,06	0,80 ± 0,05
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1,08 ± 0,10	0,899 ± 0,002	0,52 ± 0,03	1,35 ± 0,04	0,87 ± 0,10	1,0 ± 0,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,88 ± 0,07	0,93 ± 0,02	0,8 ± 0,1	1,16 ± 0,03	0,96 ± 0,08	1,1 ± 0,3
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	1,06 ± 0,05	0,87 ± 0,05	0,34 ± 0,01	1,4 ± 0,2	0,82 ± 0,06	1,0 ± 0,2
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,01 ± 0,05	0,946 ± 0,008	0,68 ± 0,00	1,2 ± 0,1	0,88 ± 0,08	0,75 ± 0,03
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	1,05 ± 0,06	1,03 ± 0,03	1,02 ± 0,04	1,04 ± 0,05	0,97 ± 0,03	0,9 ± 0,2

Notas: Incertezas expressas como estimativas do desvio-padrão de triplicatas; n.d. = não determinado (o plasma estava instável e extinguindo-se muito facilmente, não sendo possível compilar resultados confiáveis).

A variabilidade dos  $R_N$  obtidos é bastante elevada; existem muitos resultados extremamente afastados do valor esperado - no caso, 1. Num primeiro exame, o comportamento mais anômalo parece acontecer para valores medidos com massas de cloro altas (Tabela 6.7 e 6.8), especialmente com potência de operação baixa; não é possível destacar nenhuma outra característica. Entretanto, a magnitude das diferenças e o número de valores discrepantes torna de pouco valia uma análise estatística simplificada como a adotada para os estudos equivalente na raia de emissão de carbono (Capítulo 5): a elevada dispersão tornaria as médias calculadas de pouca representatividade. Procurou-se então um caminho alternativo para a inspeção e avaliação destes resultados. Para isto, partiu-se da premissa que dois fatores pudessem ser responsáveis pelas variações dos  $R_N$ :

- Dependência Estrutural. As massas de cloro eluídas com cada composto foram próximas, mas as massas dos demais elementos simultaneamente introduzidos no plasma foram substancialmente diferentes, devido às diversas composições químicas das substâncias. Portanto, o ambiente do plasma variava com a estrutura do composto. Isto justifica considerarem-se as fórmulas das substâncias de teste no estudo dos  $R_N$ .
- Efeito da Concentração do Analito na Cella de Detecção. Como discutido no capítulo anterior, quanto mais estreito o pico cromatográfico maior a concentração instantânea da substância eluída na pluma de plasma. Na monitoração dos resultados na raia de emissão de carbono, detectou-se uma influência da largura do pico cromatográfico sobre o sinal que foi atribuída a este fator. É provável que ele também atue sobre a emissão de outros elementos, como o cloro. Portanto, justifica-se o uso de um parâmetro cromatográfico representativo das larguras dos picos na avaliação dos  $R_N$ .

A forma utilizada para correlacionar os  $R_N$  quantitativamente e simultaneamente com os parâmetros estruturais e cromatográficos dos compostos é definida pela Equação 6.1:

$$R_N = k_1 + (k_2 \cdot t'_R) + (k_3 \cdot n_C) + (k_4 \cdot n_H) + (k_5 \cdot n_{Cl}) + (k_6 \cdot n_C \cdot n_H) + (k_7 \cdot n_C \cdot n_{Cl}) + (k_8 \cdot n_{Cl} \cdot n_H) \quad (\text{Equação 6.1})$$

Nesta equação, os números de átomos de carbono, hidrogênio e cloro ( $n_C$ ,  $n_H$  e  $n_{Cl}$ ) e os produtos destes números ( $n_C \cdot n_H$ ,  $n_C \cdot n_{Cl}$  e  $n_{Cl} \cdot n_H$ ) respondem pela correlação dos  $R_N$  com características estruturais e o tempo de retenção ajustado,  $t'_R$ , é usado como representativo das larguras de base.

Evitou-se o uso direto da largura dos picos como variável independente porque por razões inerentes aos algoritmos de análise de dados usados na detecção e integração dos picos cromatográficos, estas medidas são sujeitas a elevadas incertezas [116]. Optou-se por representar a largura de base pelo tempo de retenção ajustado, porque a largura de um pico é aproximadamente proporcional ao seu tempo de retenção. A vantagem desta substituição é que a medida dos tempos de retenção ajustados é muito mais confiável e reproduzível.

Desta forma, cada um dos conjuntos de  $R_N$  obtidos com mesmas cela de detecção, potência de operação, vazão de hélio e massa de cloro foi ajustado por regressão linear múltipla a superfícies de resposta representadas pela Equação 6.1. Os valores numéricos dos coeficientes de ajuste  $k_1$ ,  $k_2$ , ...,  $k_8$  foram calculados com a ferramenta de Regressão Linear do pacote de análise de dados da planilha de cálculos *Microsoft Excel 5.0*.

Nas Tabelas 6.9 e 6.10 estão listados os coeficientes de regressão obtidos para cada conjunto de dados, assim como coeficientes de qualidade do ajuste, i.e. o parâmetro do teste  $F$  [117] e a probabilidade associada a cada valor de  $F$ ,  $P_F$ . Estas probabilidades são um indicativo da confiabilidade das regressões realizadas: se  $P_F = 100\%$  então os valores de  $R_N$  podem ser exatamente previstos através da correspondente equação da superfície.

Tabela 6.9 - Coeficientes de Ajuste das Razões de Resposta Normalizadas à Equação 6.A, em Função das Potências de Operação  $P$  em W, da Celas de Detecção e das Vazões de Hélio  $u_{He}$  em mL.min<sup>-1</sup>. Massa de Cloro Eluída: 50 ng.

P	Cela	$u_{He}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	F	$P_F\%$
60 W	Quartzo	231	1,58	0,038	-0,177	-0,071	-0,178	0,017	0,032	-0,003	713	97
		654	0,61	0,014	0,157	-0,010	0,085	-0,018	-0,046	0,010	17	82
		1501	0,56	-0,006	0,161	-0,001	0,087	-0,019	-0,025	-0,007	1090	98
	Cerâmica	216	2,17	0,015	-0,609	-0,065	-0,322	0,100	0,153	-0,077	144	94
		641	0,81	-0,005	0,115	0,033	0,026	-0,017	-0,014	-0,019	32	86
		1559	0,56	0,009	0,204	0,171	0,041	-0,032	-0,033	-0,089	1	30
100 W	Quartzo	231	1,49	0,040	-0,189	-0,071	-0,142	0,018	0,026	0,006	9	75
		654	0,90	0,014	0,041	-0,011	0,004	-0,006	-0,012	-0,004	10	76
		1501	0,14	-0,023	0,316	0,037	0,226	-0,037	-0,070	0,003	85	92
	Cerâmica	216	1,69	0,066	-0,192	-0,088	-0,197	0,022	0,010	0,010	75	91
		641	0,86	0,001	0,095	-0,012	0,051	-0,009	-0,033	0,001	396	96
		1559	0,97	0,004	0,150	0,028	0,044	-0,013	-0,080	-0,041	17	81

Tabela 6.10 - Coeficientes de Ajuste das Razões de Resposta Normalizadas à Equação 6.1, em Função das Potências de Operação  $P$  em W, da Celas de Detecção e das Vazões de Hélio  $u_{He}$  em mL.min<sup>-1</sup>. Massa de Cloro Eluída: 8 ng.

P	Cela	$u_{He}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	F	$P_F\%$
60 W	Quartzo	231	1,85	-0,012	-0,199	-0,064	-0,189	0,021	0,067	-0,029	150	94
		654	1,71	0,027	-0,148	-0,068	-0,097	0,013	-0,007	0,002	14	79
		1501	1,74	0,023	-0,195	-0,072	-0,145	0,018	0,022	-0,001	2	52
	Cerâmica	216	1,88	0,060	-0,220	-0,049	-0,241	0,028	0,020	-0,023	110	93
		641	0,98	0,023	0,049	-0,089	0,107	0,001	-0,092	0,059	1	20
		1559	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
100 W	Quartzo	231	1,64	-0,004	-0,134	-0,031	-0,128	0,012	0,040	-0,025	188	94
		654	1,49	0,025	-0,149	-0,067	-0,048	0,016	-0,007	0,005	1	35
		1501	0,95	0,021	-0,012	-0,009	-0,003	0,000	-0,014	0,009	0	2
	Cerâmica	216	1,62	0,062	-0,139	-0,046	-0,138	0,019	-0,021	0,001	83	92
		641	0,23	-0,001	0,313	0,100	0,210	-0,039	-0,083	0,031	4	61
		1559	0,28	0,022	0,192	0,034	0,220	-0,012	-0,087	0,010	8	73

Notas: n.d. = não determinado.

Para as massas maiores de cloro (Tabela 6.9), os valores das probabilidades representativas da confiabilidade do ajuste são, exceto por um caso, maiores que 75 %. Desta forma, nesta faixa de massas e para a maior parte das condições

experimentais conhecidos os coeficientes de ajuste das superfícies, a composição e o tempo de retenção do eluato, seria possível estimar a razão de resposta desse composto. Portanto, aqui as razões de resposta na raia de cloro não podem ser assumidas como independentes da estrutura do composto estudado ou das condições de operação empregadas.

Como pode ser verificado comparando-se as Tabelas 6.9 e 6.10 o ajuste das razões de resposta normalizadas pela Equação 6.1 é pior para massas de cloro em torno de 8 ng do que para massas de cloro de 50 ng. Outro aspecto a se destacar na Tabela 6.10 é que aparece uma tendência, para uma mesma cela e potências, dos ajustes realizados piorar com o aumento de vazão. De fato, para 8 ng de cloro os únicos casos de regressão com confiabilidade maior que 90 % foram aqueles com as menores vazões; para os demais as probabilidades de confiabilidade ficam entre 2 % e 79 %. Isto é indicativo de que, com a diminuição das massas de cloro e com o aumento de vazão, a dependência do sinal com a estrutura do composto e a largura do pico cromatográfico pode ser minimizada ou mesmo eliminada. Por exemplo, com cela de quartzo,  $u_{He} = 1501 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $P = 100 \text{ W}$  o grau de confiabilidade da regressão foi de 2 % (uma forte indicação de falta de ajuste dos dados à equação proposta). Entretanto, nesta condição os valores de  $R_N$  medidos apresentam a menor faixa de flutuação de todos os conjuntos e são todos próximos de 1, pois variam de 0,927 a 1,01. Este resultado é indicativo de que nesta condição operacional não há dependência do sinal com a estrutura do composto.

Os resultados acima discutidos permitem duas conclusões gerais acerca da seleção de condições operacionais para o CG-PIM na raia de emissão de cloro, em complemento às considerações anteriores (item iv, Seção 6.2.B).

- É possível ajustar as condições operacionais para se obter situação de independência da resposta com a estrutura. Nestas condições (cela de quartzo, vazão de hélio de cerca de  $1500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $P = 100 \text{ W}$ ) a quantificação de quaisquer dos compostos clorados estudados pode ser efetuada através de uma curva de calibração construída com qualquer dos outros oito clorados. Este recurso, de calibração independente de composto, é uma característica poderosa dos sistema CG-PIM [29] [60], pois permite a quantificação de um composto do qual não se disponha na qualidade de padrão analítico.

- Por outro lado, também é possível operar em condições nas quais as razões de resposta dos compostos cromatografados não sejam iguais. Nestes casos, a

dependência entre resposta, estrutura e largura dos picos pode ser usada como uma ferramenta qualitativa de pré-especificação. A estratégia consistiria em determinar, para um conjunto de compostos de estruturas possivelmente semelhantes à de um analito a ser especificado, e em condições iguais às que serão empregadas no exame de uma amostra com componentes desconhecidos, os coeficientes de ajuste que descrevem a superfície de resposta correspondente. Com o conhecimento dessa superfície, e da razão de resposta para o composto a ser identificado poder-se-iam selecionar candidatos possíveis para a identidade do desconhecido.

O Apêndice 2, ao final deste trabalho, transcreve um artigo submetido para publicação e originado destes estudos, onde discussões adicionais sobre este tópico são apresentadas.

## 6.2 - Caracterização da Raia de Emissão de Bromo (470,5 nm).

A caracterização da emissão deste elemento envolveu a busca das condições de sintonia, potência de operação e vazão de hélio onde seriam possíveis boas sensibilidade e seletividade. Os ensaios foram realizados com soluções de bromofórmio e benzeno em isooctano, com celas de detecção de quartzo e cerâmica, nas condições abaixo:

### 1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30;  $L = 30$  m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu$ m (Alltech).
- Gás de Arraste: He a  $0,7$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Injetor:  $T_{inj} = 200^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:101; Volume de Injeção =  $0,2$   $\mu$ L
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: rampa de aquecimento de  $7,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $75^\circ\text{C}$  até  $108^\circ\text{C}$ .

### 2 - Solução de Teste.

Soluções de bromofórmio e benzeno em isooctano, com concentrações ajustadas para que a massa de bromo eluída com  $\text{CHBr}_3$  fosse de  $14$  ng e a massa de carbono eluída com  $\text{C}_6\text{H}_6$   $31$  ng (razão molar entre bromo e carbono de 14,7).

### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He:  $143$  mL.min<sup>-1</sup> a  $1501$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Potência de Microondas:  $40$  W a  $120$  W.
- Cella de Detecção: quartzo ou cerâmica ( $\varnothing_{\text{interno}} = 3$  mm) .

### 4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado:  $470,5$  nm (Br); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador:  $0,1$  mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora:  $900$  V

### 5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $1 \times 10^{-8}$  A/V a  $1 \times 10^{-9}$  A/V.

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta =  $20$  Hz.

Foram obtidos cromatogramas com uma grande variedade de condições de sintonia, potência de microondas e vazões de hélio. Em nenhum caso conseguiram-se resultados satisfatórios. Os níveis de ruído na raia de bromo eram muito altos, com elevada deriva da linha de base. Em todos os casos o sinal para bromo era muito pequeno, tendo sido impossível quantificar a sensibilidade e a seletividade. A Figura 6.11 mostra uma série de cromatogramas obtidos com  $P = 60\text{ W}$  e diferentes vazões de hélio. Estes cromatogramas ilustram as dificuldades dos trabalhos neste comprimento de ondas.

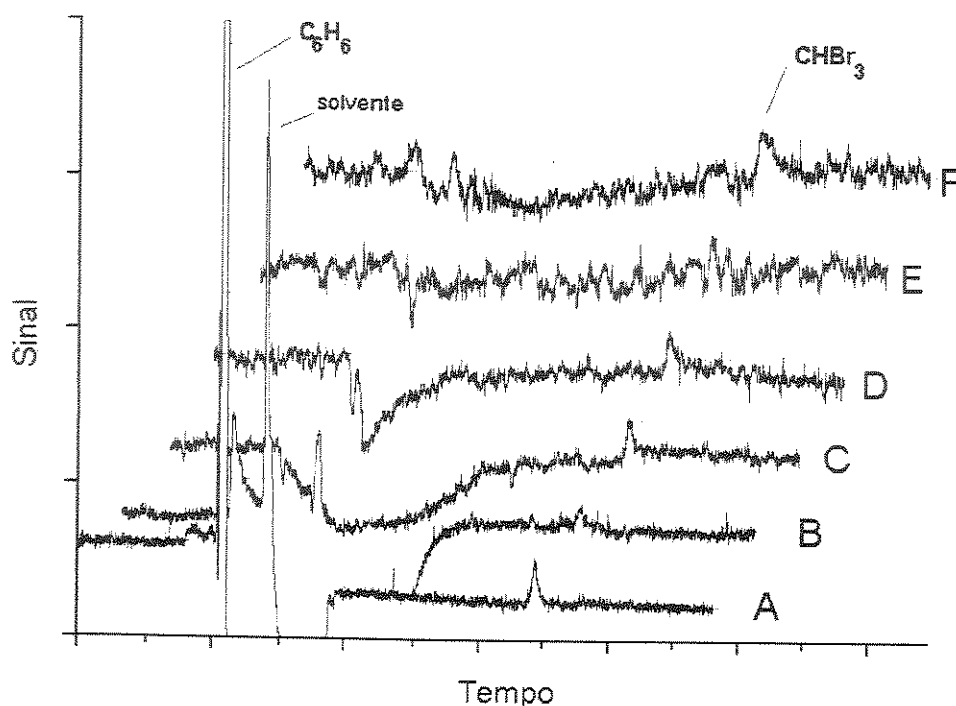


Figura 6.11 - Cromatogramas na Raia de Emissão de Bromo a  $470,5\text{ nm}$  com Diferentes Vazões de Hélio: A =  $143\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; B =  $428\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; C =  $654\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; D =  $908\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; E =  $1191\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e F =  $1501\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cella de Detecção de Quartzo.

Em vazões baixas, o  $\text{CHBr}_3$  apresenta-se como um pico mensurável, mas a seletividade é muito baixa, já que o pico do benzeno é bastante intenso. Por outro lado, ainda que visualmente a seletividade em vazões maiores seja aparentemente maior - não se consegue distinguir picos de benzeno ou solvente - o nível de ruído e a baixa magnitude do pico do  $\text{CHBr}_3$  inviabilizam o trabalho. A razão destes resultados insatisfatórios pode estar no comportamento do sinal de fundo na região de comprimentos de ondas próximos ao da emissão do bromo. Durante os ensaios exploratórios para determinar o ajuste do monocromador para a posição exata da raia de emissão de bromo foi observado um sinal de fundo bastante intenso nessa região do espectro de emissão do plasma. Este sinal de fundo pode se sobrepôr à emissão do

bromo, mascarando-a. A origem do sinal de fundo não foi determinada: é possível que ele seja devido à uma banda de emissão molecular de alguma impureza do hélio empregado, dada a sua largura. Outra fonte possível seria a emissão de "contínuo" causada por incandescência dos materiais das celas de detecção ou de depósitos carbonáceos eventualmente presentes.

### 6.3 - Caracterização da Raia de Emissão de Flúor (685,6 nm).

A seletividade e a sensibilidade na raia de emissão do flúor em 685,6 nm foram avaliadas cromatografando-se soluções de n-perfluorooftaleno e benzeno em isooctano, nas seguintes condições operacionais:

#### 1 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30;  $L = 30$  m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu$ m (Alltech).
- Gás de Arraste: He a  $0,7$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Injetor:  $T_{inj} = 180^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:100; Volume de Injeção =  $0,2$   $\mu$ L
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: rampa de  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  de  $80^\circ\text{C}$  até  $105^\circ\text{C}$ .

#### 2 - Solução de Teste.

n-Perfluorooftaleno e benzeno em isooctano, com concentrações ajustadas para que a massa de flúor (proveniente do  $\text{C}_7\text{F}_{16}$ ) atingindo o detector fosse de ca. de 11 ng e a massa de carbono (do  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ca. de 119 ng (razão molar entre bromo e carbono de 17,1).

#### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He:  $143$  mL.min<sup>-1</sup> a  $1501$  mL.min<sup>-1</sup>.
- Potência de Microondas: 60 W e 100 W.
- Cella de Detecção: quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 3$  mm) .

#### 4.-Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas Monitorado: 685,6 nm (F); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador: 0,1 mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora: 900 V

#### 5 -Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $1 \times 10^{-7}$  A/V a  $5 \times 10^{-7}$  A/V.

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta = 20 Hz.

Os cromatogramas da Figura 6.12, conduzidos com diversas vazões de hélio e  $P = 60$  W são ilustrativos dos resultados obtidos na monitoração desta raia de emissão.

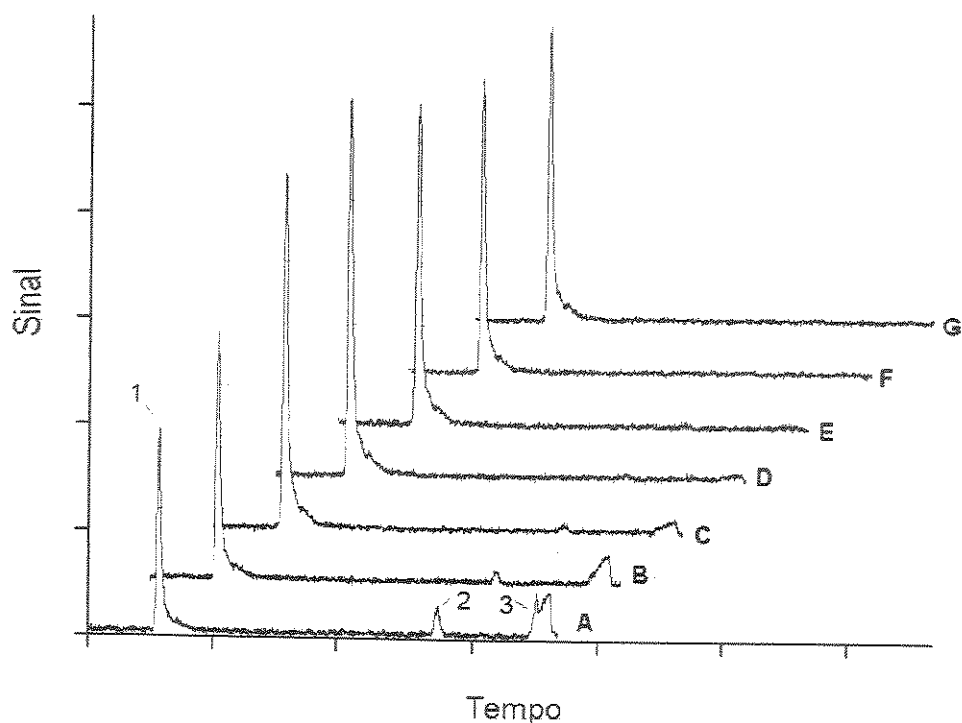


Figura 6.12 - Cromatogramas na Raia de Emissão de Flúor a 685,6 nm e com Diferentes Vazões de He: A = 143 mL.min<sup>-1</sup>; B = 231 mL.min<sup>-1</sup>; C = 428 mL.min<sup>-1</sup>; D = 654 mL.min<sup>-1</sup>; E = 908 mL.min<sup>-1</sup>; F = 1191 mL.min<sup>-1</sup> e G = 1501 mL.min<sup>-1</sup>. Cella de Detecção de Quartzo. Ordem de Eluição dos Compostos: 1 - C<sub>7</sub>F<sub>7</sub>; 2 - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e 3 - isooctano (solvente).

Com os cromatogramas obtidos foi possível estimar as razões de resposta normalizadas, as seletividades F/C e os limites de detecção nesta raia de emissão, os quais estão relacionados na Tabela 6.11 e nas Figuras 6.13, 6.14 e 6.15.

Tabela 6.11 - Razões de Resposta  $R$ , em 10<sup>3</sup> Unidades de Área.ng<sup>-1</sup>, Seletividades Molares F/C  $SeI$  e Limites de Detecção  $LD$  em pg F.s<sup>-1</sup> para a Raia de Emissão de Flúor a 685,6 nm, em Função da Potência de Operação e da Vazão de Hélio  $u_{He}$  em mL.min<sup>-1</sup>.

$u_{He}$	$R$		$SeI$		$LD$	
	60 W	100 W	60 W	100 W	60 W	100 W
143	11,0	13,4	120	178	0,94	0,92
231	13,0	19,8	290	426	1,23	0,63
428	20,3	30,2	730	990	0,54	0,39
654	21,5	35,3	1940	2170	0,52	0,38
908	17,4	27,6	4200 <sup>a</sup>	3600	0,65	0,42
1191	15,3	20,4	11000 <sup>a</sup>	5800 <sup>a</sup>	0,71	0,56
1501	16,5	14,0	40000 <sup>a</sup>	9700 <sup>a</sup>	0,71	0,82

Notas: a - área do pico do benzeno obtida por extrapolação (vide texto a seguir).

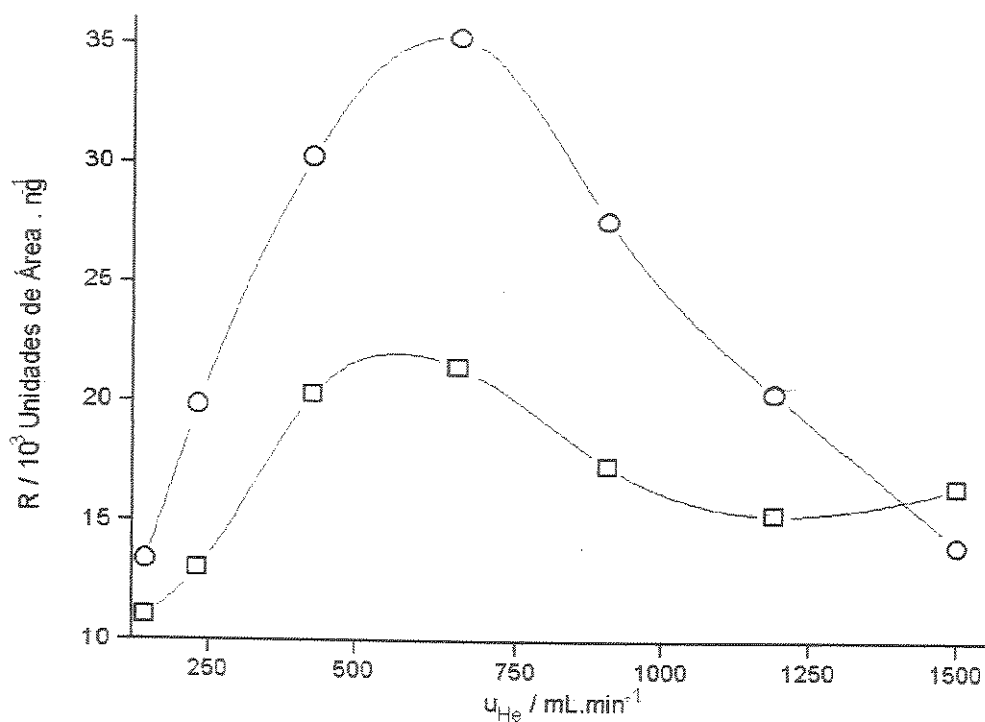


Figura 6.13 - Razões de Resposta na Raia de Emissão de Flúor em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□) e 100 W (○).

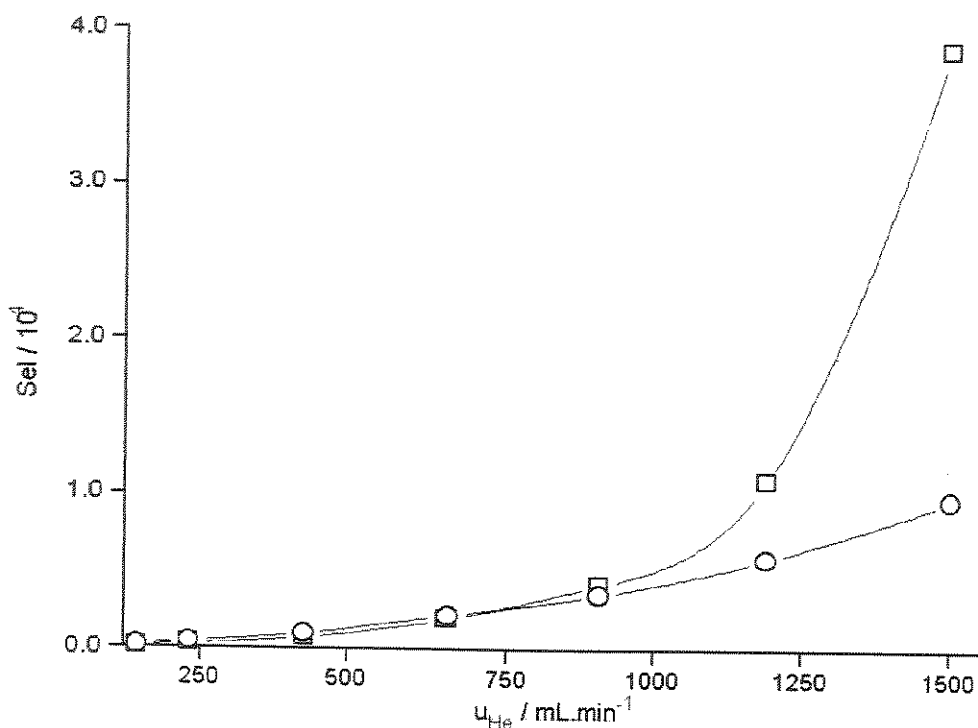


Figura 6.14 - Seletividades Molares F/C na Raia de Emissão de Flúor em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□) e 100 W (○).

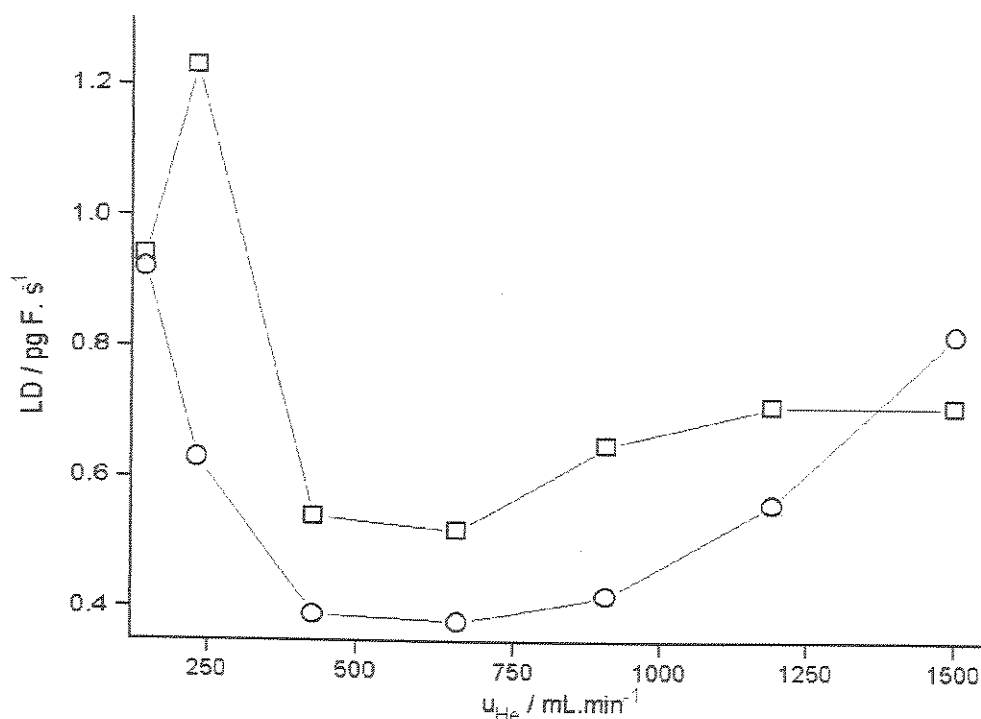


Figura 6.15 - Limites de Detecção na Raia de Emissão de Flúor em Função da Vazão de Alimentação de Hélio, com Potências de Operação de 60 W (□) e 100 W (○).

Como pode ser observado na Figura 6.13 e Tabela 6.11, para potência de 60 W a resposta na raia de flúor é maximizada em vazões de hélio em torno de 600 mL.min<sup>-1</sup> e para potência de 100 W por volta de 650 mL.min<sup>-1</sup>; também pode se verificar que, para todas as vazões de hélio estudadas, a resposta é maior com a maior potência de microondas. Estes comportamentos são similares aos reportados na literatura [2]. Relativamente à seletividade, a Figura 6.14 mostra que, com o aumento da vazão de hélio, ela tende a aumentar significativamente quando se emprega potência de 60 W. Os valores de seletividade mostrados na Tabela 6.11, que atingem magnitudes de até 40000, necessitam de maiores esclarecimentos no que se refere ao método de cálculo, que não foi realizado de maneira convencional para as maiores vazões (valores destacados nesta tabela). Convencionalmente, o cálculo da seletividade envolveria relacionar, com a Equação 3.2, a área medida do pico de um fluorado (no caso, n-perfluorooftaleno) com a área medida do pico de um não-fluorado (benzeno) e as respectivas quantidades molares detectadas para cada elemento. Entretanto, conforme pode ser observado na Figura 6.12, para vazões maiores que 700 mL.min<sup>-1</sup> o pico de benzeno não é visível nos cromatogramas, o mesmo ocorrendo com o pico do solvente. Portanto foi impraticável redimensionar a concentração das soluções de teste para que a massa de benzeno atingindo o detector fosse suficiente para fornecer um pico

mensurável. Não se pode levar em consideração o aumento da quantidade de material introduzido na coluna, já que isto levaria a deterioração da qualidade dos cromatogramas. Dada a impraticabilidade de se trabalhar com quantidades de não-fluorados que gerassem picos mensuráveis, adotou-se um procedimento alternativo para a medida da seletividade nessas condições. Para os cromatogramas onde o pico do benzeno não era visível, a sua área foi extrapolada. As áreas medidas dos picos de benzeno entre 143 mL.min<sup>-1</sup> e 654 mL.min<sup>-1</sup> de hélio (P = 60 W) e entre 143 mL.min<sup>-1</sup> e 908 mL.min<sup>-1</sup> de hélio (P = 100 W) foram ajustadas a uma reta do tipo  $A = a \cdot \log(u_{He}) + b$  (A = área do pico do benzeno,  $u_{He}$  = vazão de hélio, a e b = coeficientes angular e linear da reta). De posse das equações para cada potência testada, elas foram usadas para extrapolar as áreas que teriam os picos do benzeno nas vazões onde ele não é visível (para P = 60 W, entre 908 mL.min<sup>-1</sup> e 1501 mL.min<sup>-1</sup> e para P = 100 W de 1191 mL.min<sup>-1</sup> a 1501 mL.min<sup>-1</sup> de hélio).

Os valores da Tabela 6.11 podem ser melhor avaliados em comparação com as sensibilidades e seletividades F/C listadas na Tabela 6.12, para sistemas CG-PIM de arquitetura similar:

Tabela 6.12 - Valores de Literatura para Limites de Detecção LD (em pg F.s<sup>-1</sup>) e Seletividades Molares Sel/ em Linhas de Emissão de F para Sistemas CG-PIM.

LD	Sel	Ref.
8,5	2400	[3]
40	30000	[4]
60	2300	[2]
64	573	[2]

Os melhores resultados de sensibilidade e seletividade obtidos, 0,38 pg F.s<sup>-1</sup> e 40000 (Tabela 6.11), quando comparados aos valores da Tabela 6.12 permitem afirmar que o CG-PIM avaliado favorece a análises elemento-seletivas na raia de emissão do flúor.

## 7 - Avaliação do Protótipo #2 para Análises de Trialometanos.

Foi avaliado o potencial do CG-PIM para uma aplicação analítica típica destes sistemas, a quantificação de trialometanos (THM = trihalomethanes),  $\text{CHX}_3$  - onde X = flúor, cloro, bromo ou iodo. Esta avaliação foi realizada através a partir de curvas de calibração obtidas nas raías de emissão de carbono e cloro para clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio. Com estas curvas foram estimados os limites de detecção e quantidades mínimas detectáveis destes compostos. As curvas de calibração foram construídas empregando as condições operacionais relacionadas a seguir:

### 1 - Soluções de Teste.

a) Carbono: concentrações ajustadas para que as massas dos THM atingindo o detector variassem de 15,2 a 35,5 ng de  $\text{CHCl}_3$  ( $\approx 1,5$  a  $3,6$  ng C), 21,1 a 36,9 ng de  $\text{CHBrCl}_2$  ( $\approx 1,6$  a  $2,7$  ng C), 15,3 a 35,6 ng de  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  ( $\approx 0,9$  a  $2,0$  ng C) e 15,9 a 37,1 ng de  $\text{CHBr}_3$  ( $\approx 0,8$  a  $1,8$  ng C).

b) Cloro: concentrações ajustadas para que as massas dos THM atingindo o detector variassem de 5,1 a 35,6 ng de  $\text{CHCl}_3$  ( $\approx 4,5$  a  $31,7$  ng Cl), 5,3 a 37,0 ng de  $\text{CHBrCl}_2$  ( $\approx 2,3$  a  $16,0$  ng Cl), 15,3 a 35,7 ng de  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  ( $\approx 2,6$  a  $6,1$  ng Cl) e 5,3 a 37,2 ng de  $\text{CHBr}_3$ .

### 2 - Condições Cromatográficas:

- Coluna: capilar de SE-30; L = 30 m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu\text{m}$  (Alltech).
- Gás de Arraste: He a  $0,9$   $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Injetor:  $T_{\text{inj}} = 240^\circ\text{C}$ ; Razão de Divisão = 1:96 (carbono) ou 1:95 (cloro); Volume de Injeção =  $0,2$   $\mu\text{L}$ .
- Programação de Temperatura do Forno da Coluna: rampa de  $7,5$   $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $40^\circ\text{C}$  até  $94^\circ\text{C}$ .

### 3 - Geração de Plasma.

- Vazão de He: C =  $150$   $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Cl =  $1500$   $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Potência de Microondas: C =  $60$  W; Cl =  $200$  W.
- Cella de Detecção: quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 3$  mm).

### 4 - Sistema Ótico.

- Comprimento de Ondas:  $247,9$  nm (C) e  $479,5$  nm (Cl); Fendas de Entrada e Saída do Monocromador:  $0,1$  mm;
- Voltagem de Operação da Fotomultiplicadora:  $900$  V

### 5 - Condicionamento de Sinal.

Ganho do Fotômetro:  $1 \times 10^{-7}$  A/V a  $5 \times 10^{-9}$  A/V.

Coleta do Cromatograma: digital com taxa de coleta =  $20$  Hz.

As condições instrumentais foram ajustadas para, conforme os estudos descritos nos Capítulos 5 e 6, se operar com independência entre as respostas dos compostos, suas estruturas e os perfis dos picos cromatográficos. A Figura 7.1 mostra cromatogramas típicos obtidos nas duas raías de emissão estudadas.

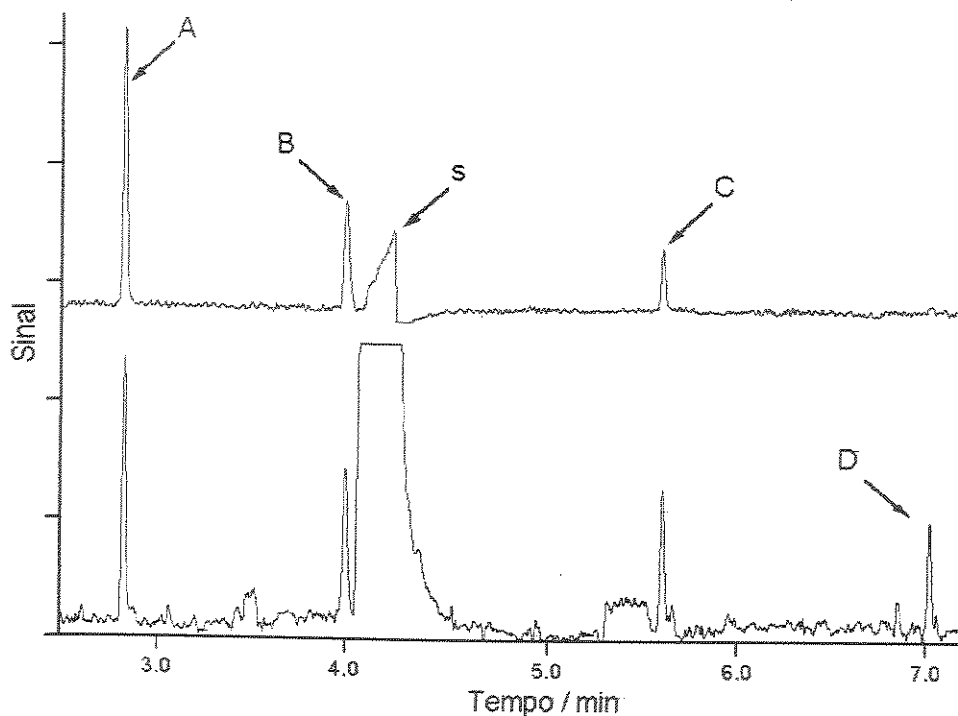
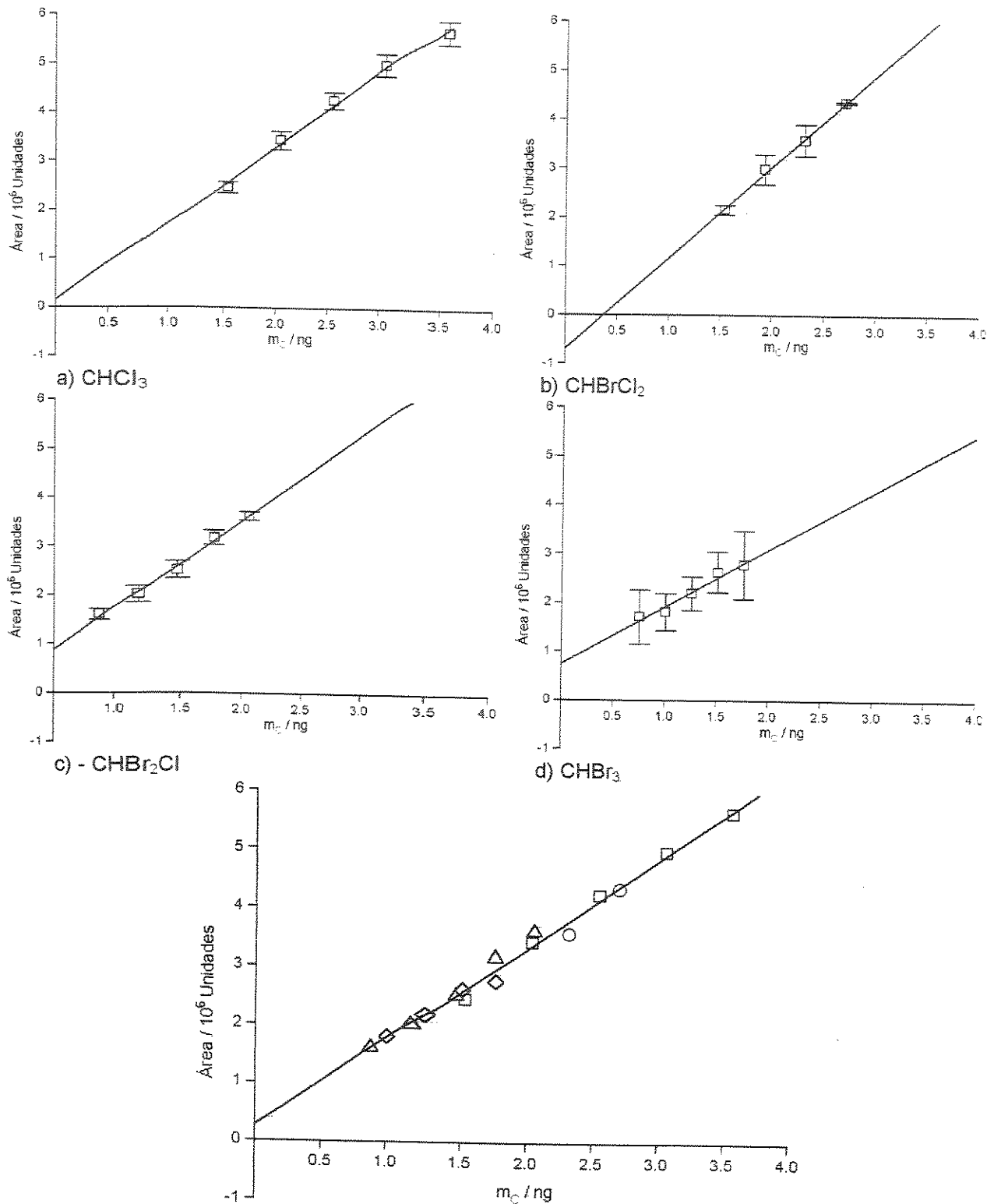


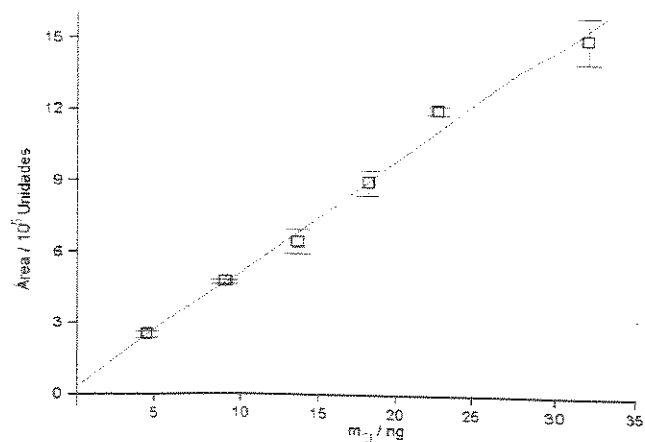
Figura 7.1 - Cromatogramas da Mistura de THM nas Raias de Emissão de Cloro (acima) e Carbono (abaixo). Identificação dos Picos e Correspondentes Massas Aproximadas: A = 25,4 ng  $\text{CHCl}_3$  (2,6 ng Cl, 22,7 ng C), B = 26,4 ng  $\text{CHBrCl}_2$  (1,9 ng Cl, 11,4 ng C), s = isooctano (solvente), C = 25,4 ng  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  (1,5 ng Cl, 4,3 ng C) e D = 26,5 ng  $\text{CHBr}_3$  (1,3 ng C)

As coeficientes das curvas de calibração  $A = S.m_E + I$  ( $A$  = área do pico,  $m_E$  = massa de C ou cloro eluída,  $S$  = coeficiente angular e  $I$  = coeficiente linear), assim como os coeficientes de correlação  $r$  estão listados nas tabelas 7.A e 7.B. Além das curvas de calibração para os compostos individuais, para cada raia de emissão também foram calculadas curvas de calibração gerais, usando pares Área x Massa do Elemento provenientes de todos os THM da mistura; os coeficientes dessas curvas também listados. Alguns pontos usados nas curvas individuais não foram aproveitados nas curvas gerais, tendo sido empregados os critérios de rejeição aplicados no Capítulo 5, p. 58 [112]. As Figuras 7.2 mostram as curvas de calibração na raia de carbono e as Figuras 7.3, na raia de cloro.

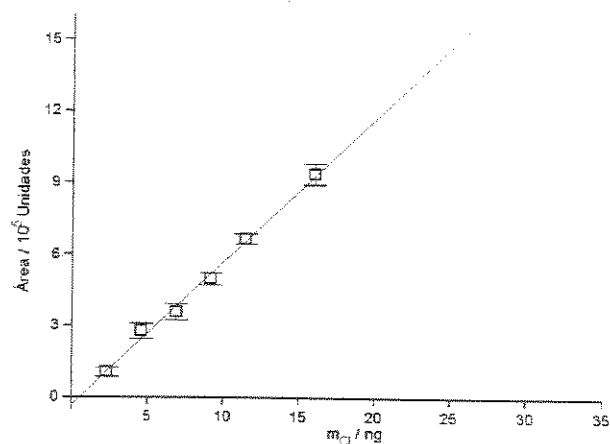


e) Geral (( $\square$  = CHCl<sub>3</sub>,  $\circ$  = CHBrCl<sub>2</sub>,  $\triangle$  = CHBr<sub>2</sub>Cl e  $\diamond$  = CHBr<sub>3</sub>).

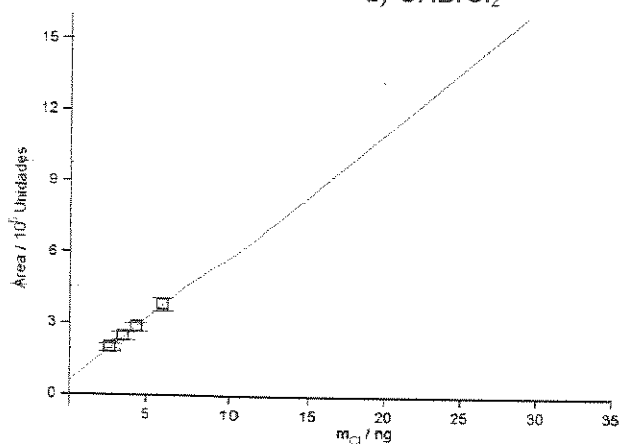
Figuras 7.2 - Curvas de Calibração Individuais e Geral para os THM na Raia de Emissão de Carbono.



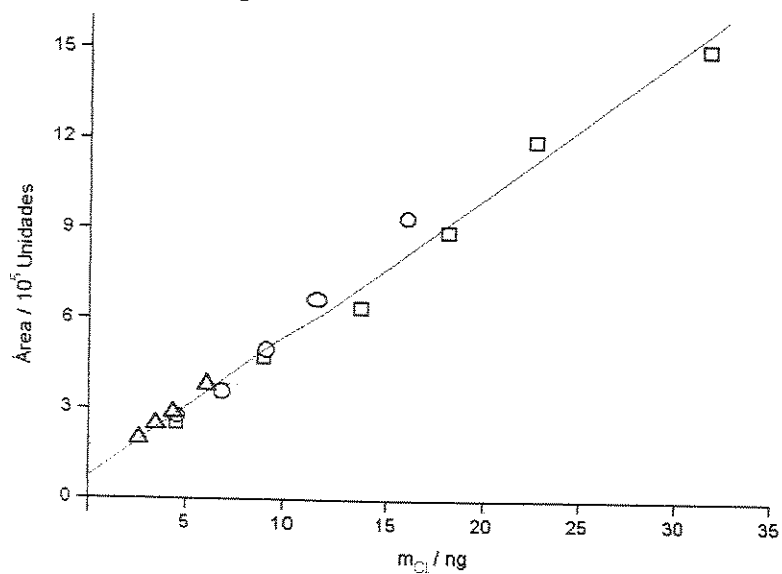
a)  $\text{CHCl}_3$



b)  $\text{CHBrCl}_2$



c)  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$



d) Geral ( $\square = \text{CHCl}_3$ ,  $\circ = \text{CHBrCl}_2$  e  $\triangle = \text{CHBr}_2\text{Cl}$ )

Figuras 7.3 - Curvas de Calibração Individuais e Geral para os THM na Raia de Emissão de Cloro.

Tabela 7.1 - Coeficientes Angulares  $S$  em  $10^6$  Unidades de Área. $\text{ng}^{-1}$  C, Interceptos  $I$  em  $10^3$  Unidades de Área, Coeficientes de Correlação  $r$  e Número de Pontos Usados  $n$  das Curvas de Calibração dos THM na Raia de Emissão de Carbono.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CHBr}_3$	Geral
$S$	$1,57 \pm 0,07$	$1,86 \pm 0,08$	$1,77 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,1$	$1,52 \pm 0,04$
$I$	$2 \pm 2$	$-7 \pm 2$	$0 \pm 1$	$7 \pm 2$	$3 \pm 1$
$r$	0,997	0,998	0,997	0,980	0,994
$n$	5	4	5	5	15

Tabela 7.2 - Coeficientes Angulares  $S$  em  $10^5$  Unidades de Área. $\text{ng}^{-1}$  C, Interceptos  $I$  em  $10^3$  Unidades de Área, Coeficientes de Correlação  $r$  e Número de Pontos Usados  $n$  das Curvas de Calibração dos THM na Raia de Emissão de Cloro.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	Geral
$S$	$47 \pm 2$	$60 \pm 2$	$52 \pm 2$	$47 \pm 2$
$I$	$4 \pm 4$	$-3 \pm 2$	$6 \pm 1$	$7 \pm 2$
$r$	0,995	0,998	0,999	0,992
$n$	5	6	4	16

Nota: incertezas dos coeficientes expressas como estimativas de desvio padrão.

Exceto para  $\text{CHBr}_3$  na raia de emissão de carbono, todos os coeficientes de correlação são iguais ou maiores que 0,99. Para esta substância, além da curva ter um coeficiente de correlação mais baixo, as incertezas das áreas medidas foram elevadas. Isto pode ser atribuído ao fato de que os picos do  $\text{CHBr}_3$  são os menores e mais largos do conjunto, o que aumenta a incerteza na medida das suas áreas.

## 7.1 - Avaliação das Curvas de Calibração Gerais.

A avaliação da aplicabilidade das curvas gerais como alternativa ao uso das curvas individuais envolveu a comparação entre as confiabilidades das curvas gerais e individuais e o estabelecimento da equivalência entre essas curvas para interpolações analíticas.

### 7.1.A - Comparação da Confiabilidade das Curvas Gerais com as Individuais.

Um meio direto para esta tarefa seria comparar os coeficientes de correlação e as incertezas dos coeficientes de ajuste das curvas gerais e individuais. Porém, como os números de pares área x massa usados no levantamento das curvas gerais (16 para carbono e 15 para cloro) são muito maiores que os usados nas curvas individuais (de 4 a 6 pares), esta comparação direta não é permitida. Assim, adotou-se um procedimento alternativo baseado nos resíduos relativos de interpolação,  $RR$ , definidos por:

$$RR_i = 100 \times \frac{|\langle A \rangle_i - A_i|}{A_i} \quad (\text{Equação 7.1})$$

onde  $RR_i$  = resíduo relativo percentual de interpolação para o  $i$ -ésimo ponto da curva de calibração;  $A_i$  = área medida para a  $i$ -ésima massa usada na construção da curva e  $\langle A \rangle_i$  = área interpolada na curva correspondente à  $i$ -ésima massa usada. Quanto maior o valor dos resíduos relativos em uma determinada curva, maiores as diferenças entre as áreas experimentais e interpoladas e, conseqüentemente, menor a confiabilidade dessa curva para uma análise quantitativa. Foram calculados os resíduos relativos de interpolação com as curvas de calibração geral e com as curvas de calibração individuais. Para os respectivos conjuntos de  $RR$  estimaram-se as correspondentes médias e intervalos de confiabilidade baseados no teste  $t$  de Student [113] com 95 % de confiabilidade. Estes resultados estão listados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Médias e Intervalos de Confiabilidade dos Resíduos Relativos de Interpolação Calculados para as Curvas de Calibração Geral e Individuais nas Raias de Emissão de Carbono e Cloro.

Elemento	Curvas:	
	Geral	Individuais
Carbono	$(2 \pm 1) \%$	$(2 \pm 1) \%$
Cloro	$(6 \pm 2) \%$	$(3 \pm 2) \%$

Na Tabela 7.3 pode-se observar que as médias dos resíduos relativos de interpolação das curvas gerais são estatisticamente iguais às correspondentes médias das curvas individuais, já que os seus intervalos de confiabilidade se sobrepõe. Por exemplo, para a curva de calibração geral na raia de cloro essa faixa fica entre 4 % e 6 %, enquanto o intervalo de confiabilidade da média dos resíduos relativos de interpolação nas curvas individuais vai de 1 % a 5 %. Deste modo, pode-se afirmar que, para fins de interpolação, as curvas de calibração gerais são tão confiáveis quanto as curvas individuais.

#### 7.1.B - Estabelecimento da Equivalência das Curvas Gerais e Individuais para Interpolação.

Para determinar se as áreas interpoladas numa curva geral eram equivalentes às áreas interpoladas nas curvas individuais, foram calculadas as diferenças relativas entre as áreas interpoladas  $\Delta$ . Para a  $i$ -ésima massa usada,  $\Delta_i$  é definido por

$$\Delta_i = 100 \times \frac{\langle A_G \rangle_i - \langle A_I \rangle_i}{\langle A_I \rangle_i} \quad (\text{Equação 7.2})$$

sendo  $\langle A_G \rangle_i$  a área interpolada na curva geral e  $\langle A_I \rangle_i$  a correspondente área interpolada na curva individual. Calcularam-se os valores de  $\Delta$  para todos os pontos usados na construção das curvas de calibração gerais nas raia de emissão de carbono e cloro, e as correspondentes médias  $\Delta_m$  e intervalos de confiabilidade. Se estas médias forem estatisticamente nulas, então as curvas gerais são equivalentes para fins de interpolação às curvas individuais e o uso dessas curvas gerais não imporá erros determinados às medidas nas quais elas forem empregadas. Os resultados obtidos foram:

- Carbono:  $\Delta_m = (0 \pm 4) \%$
- Cloro:  $\Delta_m = (1 \pm 8) \%$

Pode-se afirmar que existe equivalência entre interpolações realizadas com as curvas gerais e individuais. Para a curva geral na raia de emissão de carbono, o intervalo de confiabilidade da média vai de  $-4 \%$  a  $+4 \%$  - o que implica que a diferença entre as áreas interpoladas na curva geral pode ser assumida como estatisticamente nula.

## 7.2 - Quantidades Mínimas Detectáveis e Limites de Detecção para THM.

Foram estimados os limites de detecção e as quantidades mínimas detectáveis (QMD) destes compostos com o CG-PIM para medidas nas raia de emissão de carbono e cloro (Tabelas 7.4 e 7.5).

Tabela 7.4 - Quantidades Mínimas Detectáveis QMD, em pg, e Limites de Detecção LD, em  $\text{pg.s}^{-1}$  para os THM na Raia de Emissão de Carbono. Resultados Expressos em Massa de Carbono e em Massa do THM.

	C		THM	
	QMD	LD	QMD	LD
$\text{CHCl}_3$	25	8	250	84
$\text{CHBrCl}_2$	38	10	520	139
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	26	7	450	121
$\text{CHBr}_3$	38	10	810	209

Tabela 7.5 - Quantidades Mínimas Detectáveis QMD, em pg, e Limites de Detecção LD, em pg.s<sup>-1</sup> para os THM na Raia de Emissão de Cloro. Resultados Expressos em Massa de Cloro e em Massa do THM.

	Cl		THM	
	QMD	LD	QMD	LD
CHCl <sub>3</sub>	105	35	120	40
CHBrCl <sub>2</sub>	120	28	280	65
CHBr <sub>2</sub> Cl	86	25	500	149

Quando expressos em massas dos elementos, os limites de detecção para carbono e cloro são da mesma ordem de grandeza que os determinados anteriormente, nos ensaios específicos de caracterização destas raia de emissão. Porém, para estabelecer a detectabilidade dos THM pelo CG-PIM é mais interessante examinar as quantidades mínimas detectáveis. Para CHCl<sub>3</sub> e CHBrCl<sub>2</sub>, a sensibilidade é melhor na raia de emissão de cloro; para os demais, na raia de emissão de carbono. Este parece ser um reflexo das composições elementares destas substâncias: os composto com maior número de átomos de cloro tendem a ter um sinal mais intenso nesta raia de emissão. Uma avaliação crítica desses resultados pode ser feita projetando o uso do CG-PIM para uma das aplicações típicas destes equipamentos, conforme citado no Capítulo 2, pp. 19 a 20: a quantificação de contaminantes halogenados voláteis em águas. A metodologia analítica recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA para este tipo de análise envolve o isolamento da fração volátil de uma alíquota de água por "purga-e-trapeamento" [118]. Neste procedimento, 5,0 mL de amostra são purgados com um gás inerte e os contaminantes voláteis arrastados são retidos em um "trap" de adsorventes sólidos. Encerrada a purga, o material retido no trap é termicamente dessorvido, diretamente na coluna cromatográfica. Em procedimentos similares, a porcentagem de extração da fração volátil da água é reportada como, no mínimo, 80 % [119]. Num possível emprego do CG-PIM avaliado para uma análise deste tipo, e considerando o volume de amostra e eficiência de extração referidos, as quantidades mínimas detectadas dos THM citadas nas Tabelas 7.4 e 7.5 representariam, em termos de concentrações mínimas detectáveis destes poluentes em águas: 0,03 µg.L<sup>-1</sup> de CHCl<sub>3</sub>, 0,07 µg.L<sup>-1</sup> de CHBrCl<sub>2</sub>, 0,11 µg.L<sup>-1</sup> de CHBr<sub>2</sub>Cl (monitorando a raia de cloro) e 0,20 µg.L<sup>-1</sup> de CHBr<sub>3</sub> (monitorando a raia de carbono). As concentrações mínimas detectáveis citados na descrição do método padrão são: 0,05 µg.L<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>, 0,10 µg.L<sup>-1</sup> de CHBrCl<sub>2</sub>, 0,09 µg.L<sup>-1</sup> de CHBr<sub>2</sub>Cl e 0,20 µg.L<sup>-1</sup> de CHBr<sub>3</sub>. As concentrações potencialmente detectáveis com o CG-PIM são comparáveis às referidas no método padrão, o que indica que o equipamento pode ser aplicado satisfatoriamente neste tipo de análise.

## **8 - Conclusões e Perspectivas.**

O desempenho do primeiro protótipo CG-PIM foi considerado insatisfatório, pela sua baixa sensibilidade e pela ausência de seletividade na monitoração de raias de emissão elementares importantes, como as de halogênios. Os melhores resultados com este equipamento foram obtidos monitorando-se a emissão de hidrogênio, com os quais foi confirmada a não-linearidade do sinal na raia de emissão deste elemento, em 656,3 nm. A caracterização desta não-linearidade demandou intensivo tratamento estatístico dos dados brutos, sem o qual esta característica (que parece ser geral, pois já foi reportada para diversos equipamentos diferentes) poderia passar despercebida. Esta argumentação salienta a importância do exame meticuloso dos dados, uma vez que caracterizar a resposta quantitativa do CG-PIM é determinante para o êxito em suas aplicações.

A possível causa das baixas sensibilidade e seletividade do protótipo foi atribuída à interação do plasma com as paredes das celas de detecção, o que foi inferido das observações de sinal nas raias de emissão de oxigênio e sódio para compostos que não continham estes elementos. A má sintonia entre a fonte de microondas e os demais componentes de geração de plasma foi responsabilizada por este efeito indesejado de interação, que não permitia que o plasma ficasse adequadamente confinado e impedido de contato com as paredes da cela de detecção. Apesar de exaustivas tentativas, não foi possível colocar o primeiro protótipo CG-PIM em condições de uso analítico. Apesar desta frustração, os estudos realizados com este primeiro equipamento contribuíram de forma importante para a aquisição de conhecimentos e experiência sobre muitos aspectos instrumentais e operacionais dos sistemas CG-PIM. Esta experiência mostrou-se valiosa no projeto e montagem do segundo protótipo.

Uma das inovações introduzidas no segundo CG-PIM foi o modelo de adaptador para as celas de detecção descrito e discutido na p.44 (Figura 4.1). A incorporação da alimentação de hélio no adaptador e o sistema de sua fixação à cavidade por meio de uma rosca tornou a operação do equipamento mais fácil pela eliminação de partes móveis para ajuste da cela na cavidade. Outro componente do CG-PIM, que foi projetado a partir de observações feitas com o primeiro protótipo, foi a linha de alimentação de gases. "Traps" adicionais foram adaptados a esta linha para assegurar a pureza do hélio de alimentação do plasma, e assim foram eliminados muitos problemas anteriores causados por umidade e outras impurezas presentes nesse gás.

Para a aquisição digital do sinal cromatográfico com o segundo CG-PIM foi desenvolvido software específico, que possibilita maior flexibilidade operacional em relação ao usado anteriormente e aproveitava melhor os recursos do conversor analógico-digital que passou a ser empregado. Este software tem se mostrado bastante adequado aos trabalhos experimentais com o sistema.

Com os experimentos preliminares para determinar se os problemas observados com o primeiro protótipo haviam sido sanados (Capítulo 4) com o novo CG-PIM, ficou constatado:

- Nível de Ruído e Estabilidade de Linha de Base. Os níveis de ruído do segundo CG-PIM são bem menores que os do seu antecessor e as linhas de base são muito mais estáveis. Estas características têm comportamento similar ao observado para outros detectores "convencionais" de Cromatografia Gasosa (Ionização em Chama, Captura de Elétrons), o que permitiu o uso do software de análise de dados cromatográficos ANACROM (para uso geral em Cromatografia Gasosa), sem a necessidade de alterações.
- Durabilidade das Celas de Detecção. Mesmo após 120 h de uso, as celas de detecção empregadas no Protótipo #2 não apresentaram desgaste visível, o que é bastante conveniente para aplicações analíticas, pois a troca destas celas demanda o realinhamento ótico do sistema e eventual recalibração do equipamento. Em comparação ao primeiro CG-PIM, houve uma melhoria sensível, já que a baixa vida útil (algumas horas) das celas com aquele equipamento tornava o seu uso pouco prático o seu uso.
- Tolerância à Eluição de Solvente. A tolerância à eluição de grandes volumes de material apresentada pelo segundo protótipo uma sua característica de destaque em relação ao sistema anteriormente montado e a outros CG-PIM já descritos. Ela abre a possibilidade de uso direto de colunas tipo "megabore" nas separações cromatográficas, sem a necessidade de dispositivos complexos para purga do pico de solvente, como os descritos no Capítulo 2 (p.11), com consequente melhoria na sensibilidade das metodologias analíticas que poderão fazer uso do equipamento.

Nos estudos sistemáticos para caracterização do comportamento do segundo CG-PIM (Capítulos 5 a 7) constatou-se que os efeitos observados dos principais parâmetros operacionais do equipamento, a potência de operação de microondas e a vazão de hélio de alimentação do plasma, eram semelhantes aos descritos para outros sistemas.

Uma característica importante dos CG-PIM, por operarem por emissão atômica, é a elemento-especificidade da resposta, que potencializa aplicações como a determinação de fórmulas mínimas e quantificações por curvas de calibração independentes de composto. Na raia de emissão de carbono, não foi constatada dependência entre a estrutura do composto e o sinal. Entretanto, observou-se que em determinadas condições operacionais as razões de resposta podem ser alteradas quando da eluição de massas grandes de analito em bandas cromatográficas estreitas. Este efeito de massa e formato do pico deve ser levado em consideração no planejamento de experimentos envolvendo curvas de calibração independente de composto ou determinação de fórmulas mínimas. Este efeito também deverá ser considerado numa possível adaptação do CG-PIM para uso com colunas megabore, discutida anteriormente. Na raia de emissão do cloro, através do estudo com superfícies de resposta descritas pela Equação 6.1 (p.94) constatou-se que, dependendo da seleção de condições operacionais, a dependência ou independência da resposta com estrutura do analito é uma característica operacional que pode ser escolhida pelo analista. Isto torna este protótipo CG-PIM uma ferramenta analítica extremamente versátil, pois em condições de dependência estrutural a sua resposta encerra informações úteis para especiação. Em condições de independência estrutural, é possível a quantificação por curvas de calibração independente de composto.

As sensibilidades e seletividades obtidas com o segundo protótipo podem ser consideradas como adequadas, em comparação com valores da literatura. Na raia de emissão de carbono, conseguiram-se limites de detecção entre  $8 \text{ pg C.s}^{-1}$  e  $9 \text{ pg C.s}^{-1}$ , que são da mesma ordem de grandeza que o valor de referência de  $2,7 \text{ pg C.s}^{-1}$  (p.77). Para cloro, os limites de detecção nas condições de operação selecionáveis para as diversas aplicações delineadas no parágrafo anterior são menores que  $50 \text{ pg Cl.s}^{-1}$ , estando entre os melhores valores citados na literatura, entre  $16 \text{ pg Cl.s}^{-1}$  e  $60 \text{ pg Cl.s}^{-1}$  (Tabela 6.4, p.90). As seletividades medidas para este elemento, nessas condições, ficam na faixa entre 1000 e 2000 e também são da mesma ordem de grandeza que as de outros sistemas (valores variando de 20 a 25000). Para flúor, o melhor limite de detecção é de  $0,38 \text{ pg F.s}^{-1}$ , muito superior ao melhor valor reportado,  $8,5 \text{ pg F.s}^{-1}$  (p.103). A melhor seletividade medida para o flúor foi de 38800, também melhor que a maior já descrita, de 30000. Mesmo com máxima seletividade F/C (as condições que otimizam seletividade e sensibilidade são diferentes), o limite de detecção de  $0,71 \text{ pg F.s}^{-1}$  é melhor do que os apresentados por protótipos similares.

Em conjunto, estes resultados atestam a aplicabilidade do sistema em determinações analíticas diversas, como também foi demonstrado no Capítulo 7 para THM.

Em vista do exposto, pode-se afirmar que os objetivos propostos para o trabalho foram alcançados. Atualmente, o grupo de pesquisa dispõe de um sistema CG-PIM funcional, o que lhe abre várias possibilidades de trabalho, tais como:

- Adaptação de um sistema ótico multicanal. Esta adaptação tornaria possível estender o uso do protótipo para determinações elementares simultâneas, especiações via análise quimiométrica de espectros de emissão e estudos de determinação de fórmulas mínimas.
- Emprego do sistema a métodos de pré-concentração de contaminantes em matrizes diversas. Estudos com estes métodos estão sendo atualmente conduzidos por outros pesquisadores deste grupo, com emprego de sistemas cromatográficos com detectores "convencionais". O uso do CG-PIM nas metodologias em desenvolvimento representará uma alternativa interessante para estes projetos.
- Uso de tochas de detecção de fluxo concêntrico. O uso do protótipo com este tipo de tochas, similares às descritas no Capítulo 2 (pp. 16 a 17) já está sendo objeto de testes.

## ***Bibliografia Citada.***

- 1 - M.A. Kaiser e F.J. Debbrecht: "Qualitative and Quantitative Analysis by Gas Chromatography", in R.L. Grob (editor): Modern Practice of Gas Chromatography; John Wiley & Sons; N.York, 1977 - pp. 155 a 156.
- 2 - T.H. Risby e Y. Talmi, *CRC Crit.Rev.Anal.Chem.*, **14**, 231 (1983).
- 3 - A.L.P. Valente e P.C. Uden: *Química Nova*, **13**, 40 (1990).
- 4 - P.C. Uden (editor), Element Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy, ACS Symposium Series #479, American Chemical Society, Washington, 1992, p.10.
- 5 - J.J. Sullivan e B.D. Quimby: *Anal.Chem.*, **62**, 1027 (1990).
- 6 - B.D. Quimby e J.J. Sullivan: *Anal.Chem.*, **62**, 1034 (1990).
- 7 - A.J. McCormack, S.C. Tong e W.D. Cooke: *Anal.Chem.*, **37**, 1470 (1965).
- 8 - C.A. Bache e D.J. Lisk: *Anal.Chem.*, **37**, 1477 (1965).
- 9 - C.A. Bache e D.J. Lisk: *Anal.Chem.*, **39**, 786 (1967).
- 10 - Y. Talmi: *Anal.Chim.Acta*, **74**, 107 (1975).
- 11 - C.A. Bache e D.J. Lisk: *Anal.Chem.*, **43**, 1950 (1971).
- 12 - F.A. Serravallo e T.H. Risby, *J.Chromatogr.Sci*, **12**, 585 (1974).
- 13 - R.M. Dagnall, T.S. West e P. Whitehead: *Analyst*, **98**, 647 (1973).
- 14 - H. Kawaguchi, T. Sakamoto e A. Mizuike, *Talanta*, **20**, 321 (1973).
- 15 - C.I.M. Beenaker: *Spectrochim. Acta*, **31B**, 483 (1976).
- 16 - C.I.M. Beenaker: *Spectrochim. Acta*, **32B**, 173 (1977).
- 17 - B.D. Quimby, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **50**, 2112 (1978).
- 18 - P.C. Uden: *J.Chromatogr.A*, **703**, 393 (1985).
- 19 - S.A. Estes, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **53**, 1829 (1981).
- 20 - D.L. Haas e J.A. Caruso: *Anal.Chem.*, **57**, 486 (1985).
- 21 - C.S. Cerbus e S.J. Gluck: *Spectrochim.Acta*, **38B**, 387 (1983).
- 22 - C.I.M. Beenaker, P.W.J.M. Boumans e P.J. Rommers: *Phillips Technical Review*, **39**, 65 (1980).
- 23 - A.T. Zander e G.M. Hieftje: *Appl.Spectrosc.*, **35**, 357 (1981).
- 24 - A.T. Bell: "Fundamentals of Plasma Chemistry" in J.R. Hollahan e A.T. Bell (editores): Techniques and Applications of Plasma Chemistry; John Wiley & Sons; Nova Iorque, 1974 - pp. 1 a 56.
- 25 - F.W. Pijpers, G. Vertogen e T. van Weerd: *Anal.Chim.Acta*, **233**, 155 (1990).
- 26 - M.E. Birch: *Anal.Chim.Acta*, **282**, 451 (1993).

- 27 - W. Braun, N.C. Peterson, A.M. Bass e M.J. Kuryko: *J.Chromatogr.*, **55**, 237 (1971).
- 28 - J.J. Slowick e P.C. Uden: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **9**, 951 (1994).
- 29 - N. Kovacic e T.L. Ramus: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **7**, 999 (1992).
- 30 - J.A. Seeley e P.C. Uden: *Analyst*, **116**, 1321 (1991).
- 31 - Y. Zeng, J.A. Seeley, T.M. Dowling, P.C. Uden e M.Y. Khuhawar: *J.High Resolut.Chromatogr.*, **15**, 669 (1992).
- 32 - A. Besner e J. Hubert: *J. Anal.Atom.Spectrom.*, **3**, 381 (1988).
- 33 - K. Tanabe, H. Haraguchi e K. Fuwa: *Spectrochim.Acta*, **36B**, 119 (1981).
- 34 - Z. Ke-Wei, O. Qing-Yu, W. Guo-Chuen e Y. Wei-Lu: *Spectrochim.Acta*, **40B**, 349 (1985).
- 35 - S.R. Koortyihann: *Anal.Chem.*, **55**, 376 (1983).
- 36 - S.R. Goode, J.J. Gemill e B.E. Watt: *J. Anal.Atom.Spectrom.*, **5**, 483 (1990).
- 37 - R.M.A. Bolainez e C.B. Boss: *Anal.Chim.Acta*, **269**, 89 (1992).
- 38 - K. Forbes, E.E. Reszke, P.C. Uden e R.M. Barnes: *J. Anal.Atom.Spectrom.*, **6**, 57 (1991).
- 39 - M. Selby e G.M. Hieftje: *Spectrochim.Acta*, **42B**, 285 (1987).
- 40 - B. Rivière, J.-M. Mermet e D. Deruaz: *J. Anal.Atom.Spectrom.*, **4**, 519 (1989).
- 41 - B. Rivière, J.-M. Mermet e D. Deruaz: *J. Anal.Atom.Spectrom.*, **3**, 551 (1988).
- 42 - R.L.A. Sing e J. Hubert: *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1605 (1990).
- 43 - R.M. Barnes e E.E. Reszke: *Anal.Chem.*, **62**, 2650 (1990).
- 44 - M.A. Argentine e R.M. Barnes: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **7**, 1013 (1992).
- 45 - H. Matusiewicz: *Spectrochim.Acta*, **47B**, 1221 (1992).
- 46 - A.L.P. Valente e P.C. Uden: *J.High Resolut.Chromatogr.*, **16**, 275 (1993).
- 47 - T.M. Dowling, J.A. Seeley, H. Feuerbacher e P.C. Uden: "Microwave-Induced Plasma-Atomic Emission Detection for Organometallic Gas and Supercritical-Fluid Chromatography - Sample Handling and Instrument Comparisons" in P.C. Uden (editor): Element Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy; Cap. 5; American Chemical Society; Washington, 1992 - p.91.
- 48 - K.J. Slatkavitz, L.D. Hoey, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **57**, 1846 (1985).
- 49 - P.C. Uden, Y. Yoo, T. Wang e Z. Cheng: *J.Chromatogr.*, **468**, 319 (1989).
- 50 - K.J. Slatkavitz, L.D. Hoey, P.C. Uden e R.M. Barnes: *J.Chromatogr.*, **302**, 277 (1984).
- 51 - W.R. McLean, D.L. Stanton e G.E. Penketh: *Analyst*, **98**, 432 (1973).
- 52 - S.R. Goode: *Spectrochim.Acta*, **38B**, 75 (1983).
- 53 - A.L.P. Valente e P.C. Uden: *Analyst*, **120**, 419 (1995).
- 54 - M.R. Jiang, P.R. Fielden e R.D. Snook: *Appl.Spectrosc.*, **45**, 227 (1991).

- 55 - S.R. Goode, B. Chambers e N.P. Buddin: *Spectrochim.Acta*, **40B**, 329 (1985).
- 56 - M.A. Eckhoff, T.H. Ridgway e J.A. Caruso: *Anal.Chem.*, **55**, 1004 (1983).
- 57 - H. Müller e K. Cammann: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **3**, 907 (1988).
- 58 - Y. Takigawa e T. Hanai: *J.High Resolut.Chromatogr.*, **9**, 698 (1986).
- 59 - C. Lauzon, K.C. Tran e J. Hubert: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **3**, 901 (1988).
- 60 - D. Johnson, B. Quimby e J.J. Sullivan: *Am.Lab.*, **27**, 13 (1995).
- 61 - J.P.J. van Dalen, P.A.L. Coulander e L. de Galan: *Anal.Chim.Acta*, **94**, 1 (1977).
- 62 - H.A. Kingjan e J.J. DeJong: *Spectrochim.Acta*, **38B**, 777 (1983).
- 63 - H.A. Kingjan e J.J. DeJong: *Spectrochim.Acta*, **36B**, 325 (1981).
- 64 - Y. Huang, O. Qing-yu e W. Yu: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **5**, 115 (1990).
- 65 - S. Pedersen-Bjergaard, T.N. Asp e T. Greibrokk: *J.High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 89 (1992).
- 66 - A.L.P. Valente e P.C. Uden: *Analyst*, **115**, 525 (1990).
- 67 - H. Perpall, P.C. Uden e R.L. Deming: *Spectrochim.Acta*, **42B**, 243 (1987).
- 68 - P.C. Uden, K.J. Slatkavitz, R.M. Barnes and R.L. Deming: *Anal.Chim.Acta*, **180**, 401 (1986).
- 69 - W. Yu: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **3**, 893 (1988).
- 70 - D.B. Hooker e J. DeZwann: *Anal.Chem.*, **61**, 2207 (1989).
- 71 - C.A. Bache e D.J. Lisk: *Anal. Chem.*, **38**, 783 (1966).
- 72 - B.D. Quimby, M.F. Delaney, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **52**, 259 (1980).
- 73 - J.W. Miller e P.C. Uden: *Environ.Sci.Technol.*, **17**, 150 (1983).
- 74 - W.S. Joyce, F.A. DiGiano e P.C. Uden: *Jour. AWWA*, **76**, 102 (1984).
- 75 - J.W. Miller, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **54**, 485 (1982).
- 76 - P.C. Uden e J.W. Miller: *Jour. AWWA*, **75**, 524 (1983).
- 77 - K. Chiba e H. Haraguchi: *Anal.Chem.*, **55**, 1504 (1983).
- 78 - S. Pedersen-Bjergaard, T.N. Asp, J. Vedde, G.E. Carlberg e T. Greibrokk: *Chromatographia*, **35**, 193 (1993).
- 79 - S. Yamashita, R. Ozawa, K. Yamaguchi, Y. Hanai, T. Katou e P.L. Wylie: *J.High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 549 (1992).
- 80 - N.L. Olson, R. Carrell, R.K. Cummings e R. Rieck: *LC-GC*, **12**, 142 (1994).
- 81 - H.J. Stan e M. Linkerhägner: *J.High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 539 (1993).
- 82 - F.H. Frimmel e T. Gremm: *Fresenius J.Anal.Chem.*, **350**, 7 (1994).
- 83 - R. Lobinski e F.C. Adams: *Tr.Anal.Chem.*, **12**, 41 (1993).
- 84 - G. Decadt, W. Baeyens, D. Bradley e L. Goeyens: *Anal.Chem.*, **57**, 2788 (1985).

- 85 - P. Lansens, C. Meuleman e W. Baeyens: *Anal.Chim.Acta*, **229**, 281 (1990).
- 86 - E. Bulska, D.C. Baxter e W. Frech: *Anal.Chim.Acta*, **249**, 545 (1991).
- 87 - K. Chiba, K. Yoshida, K. Tanabe, H. Haraguchi e K. Fuwa: *Anal.Chem.*, **55**, 450 (1983).
- 88 - E. Bulska, H. Emteborg, D.C. Baxter, W. Frech, D. Ellingsen e Y. Thomassen: *Analyst*, **117**, 657 (1992).
- 89 - M.L. Mena, C.W. McLeod, P. Jones, A. Withers, V. Minganti, R. Capelli e P. Quevauxviller: *Fresenius J.Anal.Chem.*, **351**, 456 (1995).
- 90 - P. Lansens, C. Meuleman, M. Leermakers e W. Baeyens: *Anal.Chim.Acta*, **234**, 421 (1990).
- 91 - H. Emteborg, D.C. Baxter e W. Frech: *Analyst*, **118**, 1007 (1993).
- 92 - R. Lobinski, W.M.R. Dirkx, J. Szpunar-Lobinska e F.C. Adams: *Anal.Chim.Acta*, **286**, 381 (1994).
- 93 - S.A. Estes, P.C. Uden e R.M. Barnes: *Anal.Chem.*, **54**, 2402 (1982).
- 94 - S.A. Estes, P.C. Uden e R.M. Barnes: *J.Chromatogr.*, **239**, 181 (1982).
- 95 - R. Lobinski e F.C. Adams: *Anal.Chim. Acta*, **262**, 285 (1995).
- 96 - R. Lobinski e F.C. Adams: *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **7**, 987 (1992).
- 97 - R. Lobinski, C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, J. Szpunar-Lobinska e F.C. Adams: *Anal.Chem.*, **65**, 2510 (1993).
- 98 - R. Lobinski, W.M.R. Dirkx, M.Ceulemans e F.C. Adams: *Anal.Chem.*, **64**, 159 (1992).
- 99 - J.A. Stäb, W.P. Cofino, B. van Hattum e U.A.T. Brinkman: *Fresenius J.Anal.Chem.*, **347**, 247 (1993).
- 100 - W.M.R. Dirkx, R. Lobinski e F.C. Adams: *Anal.Chim. Acta*, **286**, 309 (1994).
- 101 - Y.Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz e W. Beckert: *Anal.Chem.*, **66**, 3788 (1994).
- 102 - Y.Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz e W. Beckert: *J.High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 108 (1993).
- 103 - J. Szpunar-Lobinska, M. Ceulemans, R. Lobinski e F.C. Adams: *Anal.Chem.Acta*, **278**, 99 (1993).
- 104 - M.Ceulemans, R. Lobinski, W.M.R. Dirkx e F.C. Adams: *Fresenius J.Anal.Chem.*, **347**, 256 (1993).
- 105 - F. Augusto: Desenvolvimento e Aplicação de Software para Cromatografia Gasosa (Dissertação de Mestrado); UNICAMP; Campinas, 1990 - pp. 38 a 39.
- 106 - Hamamatsu TV Co.: Photosensitive Devices (data sheet); Hamamatsu, 1975 - pp.7 e 37.
- 107 - J.C. Miller e J.N. Miller: Estadística para Química Analítica; 2ª ed.; Addison-Wesley Iberoamericana; Wilmington, 1993 - pp. 42 a 44.
- 108 - F. Augusto: *op.cit* - p. 19.

- 109 - J.C. Miller e J.N. Miller: *op.cit* - pp. 114 a 119.
- 110 - K. Ebert, H. Ederer e T.L. Isenhour: Computer Applications in Chemistry; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim, 1989 - pp. 387 a 400.
- 111 - F. Augusto: *op.cit* - pp. 64 a 71.
- 112- L.S. Ettre: *Pure & App. Chem.*, **65**, 852 (1993).
- 113 - J.C. Miller e J.N. Miller: *op.cit* - pp. 40 a 41.
- 114 - A.C. Bajpai, I.M. Calus e J.A. Farley: Statistical Methods for Engineers and Scientists; John Wiley & Sons; Chichester, 1978 - pp. 195 a 196.
- 115 - Manual de Operação da Fonte de Microondas GMW-303DR - p.21.
- 116 - F. Augusto: *op.cit* - pp. 74 a 79.
- 117 - A.C. Bajpai, I.M. Calus e J.A. Farley: *op.cit.* - pp. 405 a 411.
- 118 - Estados Unidos da América, Agência de Proteção Ambiental: Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants under Clean Water Act: Final Rule and Interim Final Rule and Proposed Rule, Parte 136, Apêndice A, Método 601 ("Purgeable Halocarbons"). *Federal Register*, **49** (209), 26/10/1984, pp. 29 a 40.
- 119 - B.V. Ioffe e A.G. Vitenberg: Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography; John Wiley & Sons; Chichester, 1984 - p. 107.

# **Apêndice 1 - Listagens do "Driver" para Controle do Conversor A/D DT-2801A e do Programa de Coleta de Dados Cromatográficos Desenvolvidos para o Protótipo #2**

## **a) Driver de Controle do Conversor DT-2801A.**

```

Unit DT2801A;

(*
 * * * * *
 * GENERAL-PURPOSE DRIVER FOR 12-bit DATA TRANSLATION DT-2801A A/D BOARD
 * FABIO AUGUSTO - augusto@iqm.unicamp.br
 * IQ / UNICAMP
 * CAMPINAS / SP - BRAZIL
 * * * * *
*)

Interface

Uses DOS, CRT;

Const {Numeric Constants and Adresses to Operate DT-2801A}
Gain_Range      : set of byte = [1, 2, 4, 8];
Tick_Base       : double = 1.25;
Base_Addr       : word = $2EC;
Command_Addr     : word = $2ED;
Status_Addr      : word = $2ED;
Data_Addr        : word = $2EC;
Wait_Command     : byte = $4;
Wait_Entry       : byte = $2;
Data_Available   : byte = $1;
Reset            : byte = $00;
Clean_Board      : byte = $01;
Set_Clock        : byte = $03;
Configure        : byte = $0D;
Stop_Read        : byte = $0F;
Start_Read       : byte = $2E;
Any_Number       : byte = $FF;
Channel_0        : byte = $0;
Channel_1        : byte = $1;
Channel_2        : byte = $2;
Channel_3        : byte = $3;
Channel_4        : byte = $4;
Channel_5        : byte = $5;
Channel_6        : byte = $6;
Channel_7        : byte = $7;
Gain_1           : byte = $0;
Gain_2           : byte = $1;
Gain_4           : byte = $2;
Gain_8           : byte = $3;

Var
Reading, Channel, Gain      : byte;
Frequency                   : double;

Procedure Reset_Board;
Procedure Configure_Board (Channel, Gain : byte; Frequency : double);
Procedure Start_ConVersion;
Function Read_Data : word;
Procedure End_ConVersion;

(*
 * * * * *
*)

Implementation

Procedure Reset_Board; {Clears A/D parameters and accept new configuration}
Begin
Port [Command_Addr] := Stop_Read;
Reading := Port [Data_Addr];
repeat
Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Command
until Reading = Wait_Command;
Reading := Port [Data_Addr];
repeat
Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Command
until Reading = Wait_Command;

```

```

    Reading := Port [Data_Addr];
End;

Procedure Configure_Board (Channel, Gain : byte; Frequency : double);
Var
    TicksH, TicksL : byte;
    NTicks         : double;
Begin
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Command
    until Reading = Wait_Command;
    Port [Command_Addr] := Configure;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := Gain;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := Channel;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := Channel;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := Any_Number;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := Any_Number;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Command
    until Reading = Wait_Command;
    Port [Command_Addr] := Set_Clock;
    NTicks := (1E6 / Tick_Base) * (1 / Frequency);
    TicksH := Trunc (NTicks / 256);
    TicksL := Round (256 * Frac (NTicks / 256));
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := TicksL;
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Entry
    until Reading = 0;
    Port [Data_Addr] := TicksH;
End;

Procedure Start_Conversion; {Starts A/D conversion cycle}
Begin
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Wait_Command
    until Reading = Wait_Command;
    Port [Command_Addr] := Start_Read;
End;

Function Read_Data : word; {Converts an analogic signal}
Var
    High, Low : byte;
Begin
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Data_Available
    until Reading = Data_Available;
    Low := Port [Data_Addr];
    repeat
        Reading := Port [Status_Addr] and Data_Available
    until Reading = Data_Available;
    High := Port [Data_Addr];
    Read_Data := Low of High shl 8;
End;

Procedure End_Conversion; {Ends conversion cycle and clear board parameters}
Begin
    Port [Command_Addr] := Stop_Read;
End;

END. {OF DT-2801A UNIT}

```

## b) Programa de Coleta de Dados para Cromatografia.

```

program Collect;

  * * * * *
  *          DIGITAL CHROMATOGRAPHIC DATA COLLECTION PROGRAM
  *          FABIO AUGUSTO - augusto@ig.unicamp.br
  *          IQ / UNICAMP
  *          CAMPINAS / SP - BRAZIL
  * * * * *

Uses DOS, CRT, DT2801A, Graph;

Type
  TPoints = array [0..255] of word;
  TParameters = record
    Gain_P, Rate_P : byte;
    Time_P, Vel_P : double;
    Directory_P : string [30];
  end;

Const
  Null : char = #0;
  Beep : char = #7;
  DOSE : char = 'E';
  DOSD : char = 'S';
  DOIE : char = 'E';
  DOJD : char = 'M';
  DLat : char = 'o';
  DSup : char = 'f';
  SSup : char = 'A';
  M1 : char = 'o';
  M2 : char = 'o';
  Hach : char = '+';
  Tics : char = 'A';
  Rate_Base : double = 200.0;

Var
  Parameters : TParameters;
  In_Memory : boolean;
  Ch : char;
  Selection : byte;
  TMax : word;
  C_Points, C_Blocks : word;
  Time, Vel_Run : double;
  Acum : double;
  N, NMax, NPoints : longint;
  Points : array [0..1999] of ^TPoints;
  GDriver, GMode : integer;

  {////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////}

Procedure Initialize_Run_Parameters;
Begin
  with Parameters do
    begin
      Gain_P := 1;
      Rate_P := 10;
      Time_P := 0.0;
      Vel_P := 1;
      GetDir (0, Directory_P);
    end;
  In_Memory := False;
  Selection := 255;
  Channel := Channel 0;
  TextColor (LightGray);
End;

  {////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////}

Procedure Base_Window (Pos : word);
Var
  Counter : word;
Begin
  Window ((Pos + 1), 10, (Pos + 40), 25);
  ClrScr;
  GoToXY (1, 1);

```

```

write (DQSE);
for Counter := 2 to 39 do
begin
  GoToXY (Counter, 1);
  write (DSup);
  GoToXY (Counter, 15);
  write (DSup);
end;
GoToXY (40, 1);
write (DQSD);
for Counter := 2 to 14 do
begin
  GoToXY (1, Counter);
  write (DLat);
  GoToXY (40, Counter);
  write (DLat);
end;
GoToXY (1, 15);
write (DQIE);
GoToXY (40, 15);
write (DQID);
GoToXY (1, 3);
write (M2);
GoToXY (40, 3);
write (M1);
for Counter := 2 to 39 do
begin
  GoToXY (Counter, 3);
  write (SSup);
end;
End;

(/////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////)

Procedure Presentation_Window;
Var
  Counter : word;
Begin
  Window (1, 1, 80, 10);
  ClrScr;
  GoToXY (1, 1);
  write (DQSE);
  for Counter := 2 to 79 do
  begin
    GoToXY (Counter, 1);
    write (DSup);
    GoToXY (Counter, 9);
    write (DSup);
  end;
  GoToXY (80, 1);
  write (DQSD);
  for Counter := 2 to 8 do
  begin
    GoToXY (1, Counter);
    write (DLat);
    GoToXY (80, Counter);
    write (DLat);
  end;
  GoToXY (1, 9);
  write (DQIE);
  GoToXY (80, 9);
  write (DQID);
  GoToXY (1, 3);
  write (M2);
  GoToXY (80, 3);
  write (M1);
  for Counter := 2 to 79 do
  begin
    GoToXY (Counter, 3);
    write (SSup);
  end;
  GoToXY (24, 2);
  write ('CHROMATOGRAPHIC DATA ACQUISITION');
  GoToXY (8, 4);
  write ('[F1] New Parameters');
  GoToXY (8, 6);
  write ('[F2] Zero Adjust');
  GoToXY (8, 8);
  write ('[F3] Noise Level Measure');
  GoToXY (48, 4);
  write ('[F4] Start Run');
  GoToXY (48, 6);

```

```

write ('[F5] Save Run');
GoToXY (48, 8);
write ('[F6] End');
Window (1, 1, 80, 25);
End;

(////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////)

Procedure Parameter_Window;
Var
Counter : word;
Disk : integer;
Begin
Base Window (0);
GoToXY (12, 2);
write ('CURRENT PARAMETERS');
with Parameters do
begin
GoToXY (4, 4);
write ('Gain = ' : 18, Gain_P : 3);
case Gain_P of
1 : Gain := Gain_1;
2 : Gain := Gain_2;
4 : Gain := Gain_4;
8 : Gain := Gain_8;
end;
GoToXY (4, 5);
write ('Collection Rate = ' : 18, Round (Rate_Base / Rate_P) : 3, ' Hz');
GoToXY (4, 6);
write ('Speed = ' : 18, (1. / Vel_P) : 3 : 0, ' min/screen');
GoToXY (4, 7);
if Time_P = 0 then
write ('Auto Stop Disabled')
else
write ('Auto Stop after ', (Time_P / 60) : 5 : 1, ' min');
GoToXY (4, 9);
write ('Directory: ', Directory_P);
GoToXY (4, 11);
if In_Memory then
write ((NPoints / (Frequency * 60)) : 5 : 1, ' min run in memory')
else
write ('No Data in Memory');
Frequency := Rate_Base / Rate_P;
GoToXY (4, 12);
if not (In_Memory) then
begin
TMax := Trunc (MemAvail / (2 * Frequency));
write ('Max Run Time : ', (TMax / 60) : 4 : 0, ' min');
end
else
begin
TextColor (LightRed + Blink);
write ('Unsaved Run in Memory !');
TextColor (LightGray);
end;
case Directory_P [1] of
'C' : Disk := 0;
'A' : Disk := 1;
'B' : Disk := 2;
end;
GoToXY (4, 13);
write ('Disk space for ', (DiskFree(Disk)/(120*Frequency)):6:0, ' min');
if Time_P <> 0 then Time := Time_P else Time := TMax;
NMax := Round (Frequency * Time);
Vel_Run := 0.09375 * Frequency / Vel_P;
end;
Window (1, 1, 80, 25);
End;

(////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////)

Procedure New_Parameters;
Var
Counter : word;
Sel_Par : char;

{ // / / / / / / / / / / / / / / }
procedure New_Gain;
var
Gain_New : char;
begin
Window (42, 13, 79, 23);

```









```

until NR = NNoise;
Noise := Sqrt (Noise / NNoise);
C Points := 0;
repeat
  Dispose (Points [C Points]);
  C Points := C Points + 1;
until C Points >= C_Blocks;
ClrScr;
GoToXY (4, 3);
write ('Average Signal = ', (10000.0*Mean/4096.0):7:2, ' mV');
GoToXY (9, 5);
write ('RMS Noise = ', (10000.0*Noise/4096.0):7:4, ' mV');
GoToXY (12, 10);
write ('Press any key ...');
Controll := Null;
repeat if KeyPressed then Controll := ReadKey until Controll <> Null;
Window (41, 10, 80, 25);
ClrScr;
Window (1, 1, 80, 25);
Parameter_Window;
End;

{////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////}

Procedure Screen (S : word; T : word; Color_Cursor : boolean);
Var
  h : word;
Begin
  h := Round (470.0 - (470.0 * S / 4096.0));
  SetColor (0);
  Line (T, 0, T, 469);
  if not (Color_Cursor) then Line (T, 475, T, 479);
  SetColor (9);
  Line (T, h, T, 469);
  if Color_Cursor then Line (T, 475, T, 479);
End;

{////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////}

Procedure Collect_Cromatogram;
Var
  Accumulated, To Plot          : double;
  Signal, Filter, X, X0, Count, Slice : word;
  Controll                      : char;
  Go Ahead, Color_Cursor       : boolean;
Begin
  Base Window (40);
  GoToXY (11, 2);
  write ('CHROMATOGRAPHIC RUN');
  Window (42, 13, 79, 23);
  Go Ahead := True;
  if In Memory then
    begin
      GoToXY (10, 5);
      write (Beep, 'LAST RUN NOT SAVED !');
      GoToXY (10, 6);
      write ('Save it now (Y/N)  ?');
      Controll := Null;
      repeat if KeyPressed then Controll := ReadKey until Controll <> Null;
      if (Controll = 'Y') or (Controll = 'y') then
        begin
          Go Ahead := False;
          Window (41, 10, 80, 25);
          ClrScr;
        end
      else
        begin
          C Points := 0;
          repeat
            Dispose (Points [C Points]);
            C Points := C Points + 1;
          until C Points >= C_Blocks;
          ClrScr;
        end;
      end;
    if Go Ahead then
      begin
        GoToXY (9, 5);
        write ('To start press any key');
        Controll := Null;
        repeat if KeyPressed then Controll := ReadKey until Controll <> Null;
        ClrScr;
      end;
    end;

```

```

for Count := 7 downto 1 do
begin
  GoToXY (9, 5);
  ClrEOL;
  write (Beep, Count, ' SECONDS TO INJECT !');
  Delay (1537);
end;
GDriver := VGA; GMode := VGAHi;
InitGraph (GDriver, GMode, 'C:\TP\');
N := 0; C Points := 0; C Blocks := 0;
X0 := 0; To Plot := 0; Count := 0;
Color_Cursor := false;
Reset Board;
Configure Board (Channel, Gain, Rate_Base);
Start Conversion;
repeat
  if C Points = 0 then
  begin
    New (Points [C Blocks]);
    FillChar (Points [C Blocks] ^, SizeOf (Points [C Blocks] ^), #0);
  end;
  Accumulated := 0;
  for Filter := 1 to Parameters.Rate_P do
  begin
    Accumulated := Accumulated + (1.0 * Read Data);
    Signal := Round (Accumulated / Parameters.Rate_P);
    Points [C Blocks] ^ [C Points] := Signal;
    X := Trunc (640.0 * Frac (N / (Vel_Run * 640.0)));
    if X = X0 then
    begin
      To Plot := To Plot + (1.0 * Signal);
      Count := Count + 1;
    end
  end
  else
  begin
    Slice := Round (To Plot / Count);
    if X0 = 0 then Color_Cursor := not (Color_Cursor);
    Screen (Slice, X0, Color_Cursor);
    X0 := X;
    To Plot := 1.0 * Signal;
    Count := 1;
  end;
  N := N + 1;
  C Points := C Points + 1;
  if C Points = 256 then
  begin
    C Blocks := C Blocks + 1;
    C Points := 0;
  end;
  if KeyPressed then Ch := ReadKey;
until (N = NMax) or (Ch = #27);
End Conversion;
CloseGraph;
write (Beep);
NPoints := N;
In Memory := True;
end;
Presentation Window;
Parameter Window;
End;

(/////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////)

Procedure Save_Run;
Const
  Ext : string [4] = '.CRM';
Var
  File Run      : file of word;
  Signal        : word;
  Name          : string [30];
  Complete, Search : string [80];
  Controll      : char;
Begin
  Base Window (40);
  GoToXY (13, 2);
  write ('DISK DATA SAVING');
  Window (42, 13, 79, 23);
  if In Memory then
  begin
    FillChar (Name, SizeOf (Name), Null);
    FillChar (Complete, SizeOf (Complete), Null);
    repeat
      GoToXY (2, 2);

```



```
        60 : Zero Adjust;  
        61 : Noise Level;  
        62 : Collect Chromatogram;  
        63 : Save_Run;  
    end;  
end;  
until Selection = 64;  
  ClrScr;  
END.
```

## Feasibility of Use of the Microwave Induced Plasma Atomic Emission Detector as a Compound Independent Detector for Quantitative Chromatographic Analysis.

*Fabio Augusto and Antonio L. Pires Valente \**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
C.P. 6154, 13081-970 Campinas, SP - BRAZIL

*keywords:* qualitative analysis; atomic emission detection; gas chromatography.

### SUMMARY.

The independence of the response of a Microwave Induced Plasma Atomic Emission Detector (GC-MIP) for Gas Chromatography with the chemical structure of the analyte has been exploited using nine organochlorinated compounds as test sample. It was possible to achieve operational conditions of the GC-MIP in which the responses observed at the chlorine 479.5 nm emission line for the nine compounds agreed at an level of 8.5% or less. Thus, it is shown that the use of the compound independent calibration method is feasible after the proper adjustment of the GC-MIP operational conditions. It is proposed that the reliability of the quantitation after applying the compound independent calibration methodology may be enhanced if a set of calibration compounds is used instead of a single calibration compound.

## INTRODUCTION.

The property of the Microwave Induced Plasma Atomic Emission Detector (GC-MIP) of behaving as a detector that may respond to analytes independently of their structures has been used in quantitative studies such as the determination of empirical formulae [1] [2] [3] and of quantitation by the so called compound-independent calibration method [4] [5]. In studies of this type the aim is to establish a quantitative parameter for an unknown analyte by assuming that a condition may be found under which the GC-MIP response towards the unknown analyte is similar to its response towards a known calibration sample. Thus, the experimentation embodies the establishment of a criterion of assurance that the GC-MIP response towards the calibration sample and towards the analyte converge to a statistically common value. The experimentation is also not straightforward because, in general, the optimization of the performance of a GC-MIP system is not trivial as it depends on the achievement of the proper compromise among its several operational variables [6] as well as on specific characteristics of the available equipment [7]. An experimental approach to establish the above mentioned convergence of response could be based on comparison of the response of the GC-MIP towards a set of compounds expected to be structurally similar to the sample to be quantified. These "candidate to standard" compounds should then be chromatographed under various operational conditions of the GC-MIP such as the flow of the helium plasma support gas, the input microwave power and the injected mass of the element of choice for detection. Evaluation of the response data of the GC-MIP for the "candidate for standard" compounds would reveal if it is possible to assume that the GC-MIP response towards these compounds converges to a common value within an assumed uncertainty. Then the quantitation of the unknown would be undertaken by interpolation from the response data of the calibration set. One approach to this experimental procedure is described in the present paper. Here, nine analytes were used in the search for conditions that could lead to the

convergence of response of a GC-MIP at the 479.5 nm Chlorine emission line. As will be shown this experimental procedure represents a systematic approach that can be used to ascertain if a non-structural dependence of the GC-MIP response may be assumed and at which level of uncertainty.

## MATERIALS AND METHODS.

The convergence of response was studied for the compounds  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  and  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  using the microwave input power at  $P = 60 \text{ W}$  and  $P = 100 \text{ W}$  and the Helium flow varying from  $F_{\text{He}} = 216 \text{ ml min}^{-1}$  to  $1559 \text{ ml min}^{-1}$ . The experiments were performed using a GC-MIP quartz discharge cell 5 mm o.d. X 3 mm i.d. The two values of microwave input power and the range of He flow used in this study were defined after the results of experiments [8] that were performed to characterize the lab-made GC-MIP prototype. The molar chlorine to carbon selectivity (Cl/C) [9] was accessed at the Cl 479.5 nm emission line using  $\text{CHCl}_3$  and benzene as test compounds. This ratio was equal to 200 at  $P = 60 \text{ W}$ ,  $F = 216 \text{ ml min}^{-1}$  and higher at  $P = 100 \text{ W}$ ,  $F = 1559 \text{ ml min}^{-1}$ . In fact this Cl / C could not be established because at the higher conditions the benzene could not be distinguished from the chromatographic baseline. It was thus concluded that the Cl/C at several He flow could be well represented by the microwave input power of 60 W and 100 W. The nine compounds were dissolved in isooctane to reach concentrations that allowed the injection of 8 ng of Cl per compound by injecting 0.2  $\mu\text{L}$  of the corresponding solution with a 1 / 95 split ratio. All injections were made in triplicate. The area of each chromatographic peak was obtained after applying a lab-developed software [10] to the analyzed digitized signals. For each chromatographic peak the ratio of the peak area to the injected mass ( $A/m$ ) of Cl was calculated. Tetrachloroethene was arbitrarily elected as a reference compound and the  $A/m$  of each of the other compounds were divided by the  $A/m$  of tetrachloroethene. The ratios of  $A/m$  were the parameters used for

calculation of the convergence of response. The ratios of  $A/m$  are normalized responses, which will be here indicated as  $RN_i$  where  $i$  stands for each of the studied compounds. In the calculation, first the nine obtained average  $RN_i$  were fitted to a surface to relate the  $RN_i$  to the following parameters of the studied compounds: the adjusted retention time ( $t'_{Ri}$ ), the number of carbon, hydrogen and chlorine atoms per formula ( $C_i$ ,  $H_i$ ,  $Cl_i$ ) and to the paired product of atom numbers, *i.e.*  $C_i \bullet H_i$ ,  $C_i \bullet Cl_i$  and  $H_i \bullet Cl_i$ . For data fitting, the  $RN_i$ ,  $t'_{Ri}$ ,  $C_i$ ,  $H_i$ ,  $Cl_i$ ,  $C_i \bullet H_i$ ,  $C_i \bullet Cl_i$  and  $H_i \bullet Cl_i$  were fed, in this sequence, into neighbor columns of the Microsoft Excel 5.0 (Microsoft Corporation, Redmond, WA) spreadsheet. The regression analysis was performed with the Regression tool of the Data Analysis tool pack of the spreadsheet after entering the nine  $RN_i$  as the dependent variables (the **Y** range in the spreadsheet) and the sets of  $t'_{Ri}$ ,  $C_i$ ,  $H_i$ ,  $Cl_i$ ,  $C_i \bullet H_i$ ,  $C_i \bullet Cl_i$  and  $H_i \bullet Cl_i$  as the independent variables (**X** range in the spreadsheet). The regression furnished the coefficients  $a_1 = 0.9543$ ,  $a_2 = 0.0213$ ,  $a_3 = -0.0123$ ,  $a_4 = -0.0089$ ,  $a_5 = -0.0031$ ,  $a_6 = -0.0003$ ,  $a_7 = 0.0090$  and  $a_8 = -0.0142$  of the fit equation that has the general form shown in Equation 1.

$$RN = a_1 + a_2 t'_R + a_3 C + a_4 H + a_5 Cl + a_6 C \bullet H + a_7 H \bullet Cl + a_8 C \bullet Cl \quad (\text{Equation 1})$$

This type of data fit is easily accomplished with any spreadsheet that uses the generalized linear regression algorithm [11]. The next step was the calculation of the interpolated normalized responses ( $\langle RN_i \rangle$ ) for each compound. The  $\langle RN_i \rangle$  were obtained after inserting the independent variables of each compound into eq. 1, using the regression coefficients obtained as above described. Finally, the nine  $\langle RN_i \rangle$  were paired and compared. For this comparison the absolute percent difference ( $|APR|$ ) between the  $\langle RN_i \rangle$  were calculated according to Equation 2,

$$|APR| = 100 * \text{abs} ((\langle RN_{i=z} \rangle - \langle RN_{i=y} \rangle) / \langle RN_{i=z} \rangle) \quad (\text{Equation 2})$$

were  $\langle RN_{i=Y} \rangle$  and  $\langle RN_{i=Z} \rangle$  are the general representation of the  $\langle RN_i \rangle$  for the 36 possible pairs of compounds of the herein used test sample - e.g, Z and Y could be chlorobenzene and hexachloroethane, etc. The form of Equation 2 shown above is as it is entered in the spreadsheet once  $\langle RN_{i=Y} \rangle$  and  $\langle RN_{i=Z} \rangle$  are substituted for their cell addresses in the spreadsheet. Each set of 36 APR was calculated with the spreadsheet by a cross-correlation table such as that shown in Table 2. For the final data interpretation the APR were taken as the analytical error (bias) to be expected whenever the quantitation of a compound Z is calculated using compound Y as the analytical standard.

## RESULTS AND DISCUSSION

In Table 1 the experimental response data,  $RN_i$ , of the nine test compounds are compared with their expected values,  $\langle RN_i \rangle$ , by means of the corresponding relative residuals,  $R_{s\%}$  (see note in the end of the work). As can be seen from the  $R_{s\%}$  of Table 1 the approach of fit of the  $RN_i$  data to Equation 1 permits to interpolate the  $\langle RN_i \rangle$  with a level of bias that is no higher than 8.5% and that for most (seven) of the studied compounds remain below 6 %.

Table 1. Results of the surface fit after Equation 1 for the  $RN$  data obtained at  $P = 100$  W and  $F_{He} = 1559 \text{ ml} \times \text{min}^{-1}$ . The adjusted retention times,  $t'_R$ , are shown for illustrative purposes.

Compound	$t'_R$	$RN_i^a$	$\langle RN_i \rangle^b$	$R_{s\%}$
$\text{CHCl}_3$	1.39	0.863	0.937	8.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1.67	1.009	0.935	-7.3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	1.81	0.846	0.872	3.0
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	5.96	0.985	0.930	-5.6
$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrCl}$	7.20	1.014	1.019	0.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	7.40	0.927	0.939	1.3
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	10.12	1.000	0.964	-3.6
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	10.95	0.927	0.964	4.0
$\text{C}_2\text{Cl}_6$	12.08	0.986	0.997	1.1

a, b: see text for explanation.

Table 2 shows the absolute percent difference (APR) calculated for pairs of the nine studied compounds.



Table 2. Absolute Percent Difference ( $|APR|$ ) between the  $\langle RN \rangle$  for pairs of the studied compounds.

compound		CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
compound	$\langle RN \rangle_{\downarrow \rightarrow}$	0.94	0.94	0.87	0.93	1.02	0.94	0.96	0.96	1.00
CHCl <sub>3</sub>	0.94	-	0.2	7.5	0.8	8.0	0.2	2.8	2.8	6.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0.94	-	-	7.3	0.6	8.2	0.4	3.0	3.0	6.2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	0.87	-	-	-	6.3	14.4	7.2	9.6	9.6	12.6
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.93	-	-	-	-	8.7	1.0	3.6	3.5	6.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1.02	-	-	-	-	-	8.5	5.7	5.7	2.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	0.94	-	-	-	-	-	-	2.6	2.6	5.8
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	0.96	-	-	-	-	-	-	-	0.0	3.3
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0.96	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-

After analyzing Table 2 for the data of the nine compounds it can be seen that out of 36 possible comparisons, 34 pairs of compounds fall within  $\leq 10\%$  of bias between the respective  $\langle RN \rangle$ . Within the set of nine compounds of Table 2 subgroups may also be considered. One such subgroup is that formed by the aliphatic compounds CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> that could be chosen as "candidate for standard" compounds for the analysis of a chlorinated aliphatic analyte expected to have one or two carbon atoms in its structure. Inspection of the data of Table 2 for CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> reveals that it would be reasonable to expect no more than 6% of bias in the quantitation of such an analyte using the response data of any of the four compounds. It is also evident from Table 2 that the three aromatic compounds, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl also correlate very well as their  $|APR|$  are 2.6% or less. These levels of expected error of  $<6\%$  and  $<2.6\%$  should suffice for quantitations by the compound-independent calibration method [4] and for studies of empirical formulae because data such as retention times and the values of specific emission lines could be cross-correlated to ascertain the proper identification of the analyte under study [2]. The data of Table 2 may also indicate possible outliers in the set of standard compounds, as would be the case of using C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>BrCl and the four above mentioned aliphatic compounds as the set of standards. After inspecting the data of Table 2 it is noted that

the |APR| between  $C_3H_6BrCl$  and any of the other aliphatic compounds is more than 8.2% - with an extreme case of 14.4% - which strongly indicates that  $C_3H_6BrCl$  should be eliminated from the set.

The above reasoning indicates that study of the fitness of the RN response data of the compounds of the test sample is an important basis to reveal what operational condition should be used in the search for the convergence of response. The criteria used here for the establishment of the level of uncertainty of the convergence of response is based on a simple method of data cross-correlation to calculate the |APR|. Additionally, the comparison of the |APR| may reveal outliers in the test sample. Thus, if a trial set of standards encompass too large a variety of chemical structures - as is the case of the present study - the herein described assessment of the convergence of response may help to establish a proper set.

## CONCLUSIONS.

The possibility of undertaking quantitative analysis without the need for the specific target compound to construct calibration curves is a very useful feature when the availability of the target compound is difficult. The approach proposed in this work permits a systematic evaluation of the adequacy of admitting the independence of response of the GC-MIP detector to the chemical structure of the analyte. In the present study it was important to establish the GC-MIP conditions that permitted the acquisition of essentially "pure" chlorine signals, which seems to be imperative for the purpose of achieving the desired convergence of response among the chlorinated analytes. In this evaluation it was found that when working with GC-MIP operational conditions that enhance the chlorine to carbon selectivity, nine compounds of very varied structure tend to show the same response at the chlorine emission line. Thus, it may be concluded that quantitative procedures based on the compound independent calibration

method are potentially feasible by using the property of elemental selectivity of the GC-MIP.

Note: The correlation coefficient,  $r$ , is not shown in Table 1 because it is meaningless for the present case. As can be seen in Table 2, the  $\langle RN_i \rangle$  data tend to a common value, which means that for the pertinent MIP operational conditions Equation 1 expresses a relation that is nearly parallel to the X-axis. Whenever a Y vs X relation is such that Y is constant the correlation coefficient is not defined as the denominator in its formula would be zero. On the other hand even a very slight variation of one of the Y values would return an  $r$  value very well below the ideal unity value. This may be tried with, e.g X = 1; 2; ... 10 and Y = 2; then alter, **one** at time, the Y's to 2.0001. The  $r$  will float from -0.52223 to +0.52223.

## REFERENCES

- [1] P.C. Uden, K.J. Slatkavitz and R.M. Barnes, *Anal. Chim. Acta*, **180** (1986), 401 - 416.
- [2] A.L.P. Valente and P.C. Uden, *Analyst*, **115** (1990), 525 - 529.
- [3] S. Pedersen-Bjergaard, T.N. Asp and T. Graibrokk, *HRC*, **15** (1992), 89 - 93.
- [4] D. Johnson, B. Quimby and J.J. Sullivan, *Am.Lab.*, **27** (1995), 13 - 18.
- [5] N. Kovacic and T.L. Ramus, *J.Anal.Atom.Spectrom.*, **7** (1992), 999 - 1005.
- [6] S.A. Estes, P.C. Uden and R.M. Barnes, *Anal.Chem.*, **53** (1981), 1829 - 1837.
- [7] T.H. Risby and Y. Talmi, *CRC Crit.Rev.Anal.Chem.*, **14** (1983), 231 - 265.
- [8] F. Augusto and A.L.P. Valente, in prepare for submission to HRC.
- [9] P.C. Uden (ed.), "Element Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy", ACS Symposium Series #479, American Chemical Society, Washington, 1992, p.10.
- [10] F. Augusto, M.Sc. Dissertation, UNICAMP, Campinas, Brazil (1990).
- [11] R. Custódio, J.C. Andrade e F. Augusto., submitted to *Química Nova* (S.Paulo, Brazil).