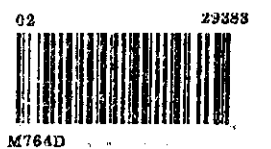


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**“Detecção por Emissão Atômica: Comparação de Celas de  
Detecção utilizadas em Análise Cromatográfica”**

**LARISSE MONTERO  
Dissertação de Mestrado**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente  
Campinas - outubro de 1996**



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

M764) Montero, Larisse  
 Detecção por emissão atômica : comparação de celas de detecção utilizadas em análise cromatográfica / Larisse Montero. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Antonio Luiz Pires Valente

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Cromatografia gasosa. 2. Emissão atômica. 3. Compostos halogenados. I. Valente, Antonio Luiz Pires. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Montero, Larisse

UNIDADE	T/
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	M764D
V.	U.
TÍTULO BR.	Detecção por emissão atômica e
PROC.	comparação de celas de detecção
	utilizadas em análise cromato
C	D
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/12/96
N.º CPD	

Detecção por emissão atômica e  
 comparação de celas de detecção  
 utilizadas em análise cromato  
 T/UNICAMP/M764d

(29383/96)

CM.00095369.3

## RESUMO

**Título : “Detecção por Emissão Atômica: Comparação de Celas de Detecção utilizadas em Análise Cromatográfica”**

**Autora : Larisse Montero**

**Orientador : Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente**

**palavras-chave: cromatografia gasosa, emissão atômica, compostos halogenados.**

Um sistema CG-PIM, constituído por um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um detector por emissão atômica em Plasma Induzido por Microondas, foi usado para análise química de alguns hidrocarbonetos e compostos organoclorados. Os dados cromatográficos, adquiridos em linhas de emissão do carbono, do cloro e do hidrogênio, foram usados para avaliação do desempenho do CG-PIM. Estes estudos foram realizados usando o PIM com configurações que diferiam entre si dependendo do tipo da cela de detecção usada e do tipo de lente usada para focar o feixe de emissão na fenda de entrada do monocromador. As celas de detecção utilizadas eram do tipo “tubo simples”, feitas de quartzo ou cerâmica, assim como a Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD), que consiste de dois tubos concêntricos de cerâmica; como lentes de focagem foram usadas a lente cilíndrica e a biconvexa. Para cada composto estudado, cada linha de emissão usada e cada configuração do PIM, foi definida a maior intensidade de sinal monitorado, através da otimização da posição da grade de difração do monocromador, do ajuste da vazão do hélio suporte do plasma e do ajuste fino de sintonia da potência de microondas. A análise sistemática dos dados cromatográficos foi conseguida com o uso de curvas analíticas. Os dados revelaram que a sensibilidade elementar é dependente do tipo da cela de detecção, e que a sensibilidade é maior quando é usada a cela de cerâmica e diminui para a cela de quartzo e para a tocha TFCD, nesta ordem. Concluiu-se que, com adequado ajuste das condições operacionais do PIM, todas as configurações do CG-PIM permitem análises cromatográficas nas linhas de emissão estudadas.

## **ABSTRACT**

**Title : “Atomic Emission Detection: Comparison of Detection Cells used in Gas Chromatographic Analysis”**

**Author : Larisse Montero**

**Advisor : Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente**

**key words: atomic emission spectrometry, gas chromatography, halogenated compounds.**

A GC-MIP system consisting of a Gas Chromatograph coupled to a Microwave Induced Plasma detector was used to analyze hydrocarbons and organochlorinated compounds. The chromatographic data acquired at the emission lines of carbon, chlorine and hydrogen was used to evaluate the performance of the GC-MIP. Such studies were undertaken using the MIP with configurations that differed depending on the type of the detection cell and on the type of the lens used to focus the emission beam into the monochromator entrance slit. The detection cells were of the type “simple tube”, made of quartz or ceramic, and the Concentric Dual Flow Torch (CDFT), which consists of two concentric ceramic tubes; the focusing lenses were of the biconvex type and of the cylindrical type. For each compound studied, each emission line and each MIP configuration, the highest intensity of the monitored signal was achieved through: optimization of the positioning of the monochromator diffraction grating, adjustment of the flow of the He plasma gas and fine tuning of the microwave input power. A systematic analysis of the chromatographic data was accomplished with the use of analytical (calibration) curves. The data revealed that the elemental sensitivity is dependent of the type of detection cell and that the sensitivity is higher when the ceramic cell is used and decreases for the quartz cell and the CDFT torch in this order. It is concluded that, with the adequate adjustment of the MIP operational conditions, all of the studied configurations of the GC-MIP enable the chromatographic analysis at the emission lines used.

## **CURRICULUM VITAE**

### **1- DADOS PESSOAIS**

Data de nascimento: 12/11/70

Nacionalidade: brasileira

### **2- FORMAÇÃO ACADÊMICA**

#### **GRADUAÇÃO:**

Bacharel em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1993.

#### **PÓS-GRADUAÇÃO:**

Mestre em Química Analítica, área de Cromatografia Gasosa, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

### **3- BOLSAS E AUXÍLIOS**

- Bolsa de Mestrado, CAPES, 1994.

- Bolsa de Iniciação Científica, CNPq, 1993.

- Bolsa de Iniciação Científica, Fundação de Apoio ao Ensino e Pesquisa (FAEP), 1992.

### **4- ATIVIDADES CIENTÍFICAS**

- Desenvolvimento de técnicas em Cromatografia Gasosa;

- Preparo e estudo de fases estacionárias e colunas para Cromatógrafos Gasosos;

- Ampla experiência em Cromatógrafos Gasosos com Detector por Condutividade Térmica e Detector de Emissão Atômica em Plasma de Hélio induzido por Microondas; experiência em Detectores de Ionização em Chama.

## **5- PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO**

- 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1995). Trabalho apresentado: Estudo do Comportamento de Hidrocarbonetos Halogenados Aromáticos por Cromatografia Gasosa.

- 19ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, (1996). Trabalho apresentado: Influência do Uso de Filtros Digitais de Ruído no Comportamento de Curvas de Calibração em Cromatografia Gasosa.

## **6- MICROINFORMÁTICA**

DOS, Windows 3.11 e Windows 95 (Word, Excel, Powerpoint e Origin), Netscape/Internet.

## **7- IDIOMAS**

- **Inglês:** fluente para escrita e conversação; certificado pela University of Cambridge, 1994.
- **Espanhol:** fluente para escrita e conversação; Diploma Superior de Español como Lengua Extranjera, Ministerio de Educación y Ciencia del Reino de España, 1994.
- **Alemão:** fluente para conversação e para escrita.
- **Francês:** bom para escrita e conversação.

## **8- VIAGENS AO EXTERIOR**

- Canadá: visita às Universidades de Toronto, Alberta e Guelph-Waterloo para intercâmbio científico. Contato com pesquisadores da área de Química Analítica durante visita aos laboratórios de pesquisa (1995).
- Alemanha, Inglaterra, Espanha, França, Bélgica, Holanda, Argentina e Uruguai.

## **9- FORMAÇÃO ARTÍSTICA**

- Estudos musicais desenvolvidos a partir dos cinco anos de idade em piano, e posteriormente em canto, chegando a cursar o primeiro ano do Instituto de Artes da UNESP em São Paulo, sob orientação das Professoras Martha Herr e Márcia Guimarães.

"Vem por aqui"- dizem-me alguns com olhos doces,  
Estendendo-me os braços, e seguros  
De que seria bom que eu os ouvisse  
Quando me dizem: "vem por aqui!"  
Eu olho-os com olhos lassos,  
(Há, nos meus olhos, ironias e cansaços)  
E cruzo os braços,  
E nunca vou por ali...

**José Régio**

¡Juventud, divino tesoro,  
ya te vas para no volver!  
Cuando quiero llorar, no lloro,  
y a veces lloro sin querer...

**Rubén Darío**

Es war, als hätte der Himmel die Erde still geküsst,  
dass sie im Blütenschimmer von ihm nur träumen müsst.  
Die Luft ging durch die Felder, die Ähren wogten sacht,  
es rauschten leis die Wälder, so sternklar war die Nacht.

Und meine Seele spannte weit ihre Flügel aus,  
flog durch die stillen Lande, als flöge sie nach Haus.

**Joseph von Eichendorff**

**Dedico esta Tese  
à minha mãe:  
Helga A. J. Montero  
por sua dedicação, apoio  
e palavras de conforto  
nas fases mais difíceis da vida.**

**À minhas irmãs:  
Christine e Alicia Montero,  
que a seu modo sempre me  
incentivaram a perseguir meus objetivos.**



**À Professora Luciana Taddei,  
com quem aprendi a dar os primeiros passos  
dentro do universo da Química.**

**A meu pai:  
Marino Montero Sanchez,  
Orientador de vida e caminhos.**

**Ao Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente,  
a quem considero como um pai na vida acadêmica,  
pelos seis anos de orientação, pela dedicação e estímulo profissional  
com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.**

**MUITO OBRIGADA.**

## AGRADECIMENTOS

- À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas condições fornecidas para a realização deste trabalho.
- À Fapesp e à Capes, pelo auxílio concedido.
- À Professora Tereza Atvars e ao Prof. Bergamin, pelas valiosas sugestões e empréstimo de material; aos Professores Rogério e Pessine, pela disponibilidade e amizade.
- Ao Professor Fabio, pelos ensinamentos profissionais e de vida nestes anos de convívio, meus sinceros agradecimentos.
- Aos funcionários do Instituto e da Biblioteca do IQ, em especial a Bel, Toninho e Valéria, pela solicitude e amizade nestes anos de UNICAMP; ao Sr. Mário Toma, pela execução dos dispositivos projetados.
- Aos meus colegas de laboratório: Gláucia, Eduardo, Kátia, Ana Cláudia, Ana Lúcia, Sílvio e Atahualpa, pela agradável convivência diária.
- Às minhas amigas Carolina, Pilar e Viviane, que sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis assim como nos mais felizes; aos amigos Luis Eduardo e Fernando, pelo exemplo de determinação e idealismo.
- Às amigas Maria Luiza e Luciana, pelos anos de frutífera convivência. Por último, mas não menos importante, meus sinceros agradecimentos a Carlos, pelo apoio e incentivo a todo momento.
- Finalmente, a todos aqueles cuja convivência e exemplo motivaram-me a seguir esta árdua tarefa, cabendo ressaltar principalmente o exemplo de vida e dedicação daqueles que, tijolo a tijolo, construíram esse imenso universo de ciência, saber e idealismo sem o qual este trabalho não teria sido possível. Seus nomes são incontáveis e não caberiam no espaço deste papel, porém estão sempre presentes nas nossas mentes e no cotidiano viver. Que juntos sejamos capazes de construir um mundo melhor!

# ÍNDICE

## Página

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii

## CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Espectrometria de Emissão Atômica.....	1
1.2. O Detector de Plasma Induzido por Microondas.....	2
1.2.1. Fundamentos.....	2
1.2.2. Componentes para geração do plasma.....	3
1.2.2.1. Fonte geradora de microondas.....	3
1.2.2.2. Cavidade ressonante.....	3
1.2.2.3. Celas de detecção.....	5
1.2.2.4. Tochas de plasma.....	6
1.2.3. Componentes do sistema óptico.....	9
1.2.3.1. Lentes.....	9
1.2.3.2. Monocromadores.....	10
1.2.3.3. Fotomultiplicadoras.....	10
1.3. Rejeição de resultados.....	11

## **CAPÍTULO 2**

<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	13
2.1. Compostos utilizados.....	13
2.2. Instrumentação.....	14
2.2.1. Cromatógrafo Gasoso.....	15
2.2.2. Sistema de Geração de plasma.....	15
2.2.3. Sistema Ótico.....	16
2.2.4. Condicionamento e Tratamento do Sinal.....	16
2.3. Trabalhos prévios às análises.....	18
2.3.1. Construção das linhas de hélio.....	19
2.3.2. Construção de adaptadores para a cavidade ressonante.....	21
2.3.3. Construção das Linhas de Transferência.....	22
2.4. Metodologia.....	24
2.4.1. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de cerâmica.....	25
2.4.1.1. Estudo da influência da sintonia na resposta para a linha de carbono.....	26
2.4.1.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do hélio de alimentação.....	26
2.4.1.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas.....	27
2.4.1.3.a. De acordo com tipos de filtragem de ruído.....	27
2.4.1.3.b. De acordo com o modo de preparo das soluções....	27
2.4.2. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de cerâmica.....	28
2.4.2.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	28
2.4.2.2. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído.....	29

2.4.3. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de cerâmica.....	29
2.4.3.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade.....	29
2.4.3.2. Estudo da influência da potência de microondas e da vazão de hélio de alimentação do plasma nas linhas de emissão de hidrogênio.....	30
2.4.3.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído.....	31
2.4.4. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de quartzo.....	31
2.4.4.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	31
2.4.4.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	32
2.4.4.3. Construção das curvas analíticas.....	32
2.4.5. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de quartzo.....	33
2.4.5.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	33
2.4.5.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	34
2.4.5.3. Construção das curvas analíticas.....	34
2.4.6. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de quartzo.....	35
2.4.6.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade.....	35
2.4.6.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	36
2.4.6.3. Construção das curvas analíticas nas duas linhas de emissão.....	36

2.4.7. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD) com cela de cerâmica.....	36
2.4.7.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta.....	37
2.4.7.2. Construção das curvas analíticas.....	37
2.4.8. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica.....	38
2.4.8.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta.....	38
2.4.8.2. Construção das curvas analíticas.....	39
2.4.9. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica.....	39
2.4.9.1. Construção das curvas analíticas.....	39
2.4.10. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica.....	40
2.4.10.1. Construção das curvas analíticas.....	40

### **CAPÍTULO 3**

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de cerâmica.....	41
3.1.1. Estudo da influência da sintonia na resposta para a linha de carbono.....	41
3.1.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do hélio de alimentação.....	42
3.1.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas.....	44
3.1.3.a. De acordo com tipos de filtragem de ruído.....	44
3.1.3.b. De acordo com o modo de preparo das soluções.....	50



3.2. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de cerâmica.....	52
3.2.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	52
3.2.2. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído.....	53
3.3. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de cerâmica.....	57
3.3.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade.....	57
3.3.2. Estudo da influência da potência de microondas e da vazão de hélio de alimentação do plasma nas linhas de emissão de hidrogênio.....	58
3.3.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído.....	60
3.4. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de quartzo.....	64
3.4.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	64
3.4.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	64
3.4.3. Construção das curvas analíticas.....	65
3.5. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de quartzo.....	68
3.5.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade.....	68
3.5.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	69
3.5.3. Construção das curvas analíticas.....	71
3.6. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de quartzo.....	73
3.6.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade.....	73
3.6.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação.....	74
3.6.3. Construção das curvas analíticas nas duas linhas de emissão.....	77

3.7. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD) com cela de cerâmica.....	79
3.7.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta.....	79
3.7.2. Construção das curvas analíticas.....	80
3.8. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica.....	83
3.8.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta.....	83
3.8.2. Construção das curvas analíticas.....	84
3.9. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica.....	86
3.9.1. Construção das curvas analíticas.....	86
3.10. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica.....	89
3.10.1. Construção das curvas analíticas.....	89

#### **CAPÍTULO 4:**

4. CONCLUSÕES.....	91
--------------------	----

#### **CAPÍTULO 5:**

5. TRABALHOS FUTUROS.....	93
---------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
---------------------------------	----

## ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Página</u>
Tabela 2.1 - Analitos e solventes utilizados nos estudos.....	13
Tabela 2.2 - Configurações usadas para o sistema CG-PIM.....	15
Tabela 3.1 - Valores de área estabelecidos para BzCl, m-BzCl <sub>2</sub> e n-decano no estudo da influência da vazão de hélio na resposta a 247,9 nm usando cela de cerâmica.....	43
Tabela 3.2 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para clorobenzeno (BzCl) a 247,9 nm usando cela de cerâmica.....	45
Tabela 3.3 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para meta-diclorobenzeno (m-BzCl <sub>2</sub> ) a 247,9 nm usando cela de cerâmica.....	45
Tabela 3.4 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para n-decano a 247,9 nm usando cela de cerâmica.....	45
Tabela 3.5 - Dados das curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> com os métodos A e B, obtidos a 247,9 nm com cela de cerâmica.....	50
Tabela 3.6 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação das curvas para m-BzCl <sub>2</sub> obtidos pelos métodos A e B de preparo de soluções a 247,9 nm, usando cela de cerâmica.....	51
Tabela 3.7 - Valores de área para BzCl e m-BzCl <sub>2</sub> variando-se o comprimento de onda, obtidos com cela de cerâmica.....	52
Tabela 3.8 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl a 479,5 nm usando cela de cerâmica.....	54
Tabela 3.9 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de cerâmica.....	54
Tabela 3.10 - Valores de área para isoctano nos comprimentos de onda mais intensos a diferentes valores de vazão de He e potência de microondas, usando cela de cerâmica.....	59

Tabela 3.11 - Coeficientes das curvas obtidos para isooctano a 656,3 nm usando cela de cerâmica.....	61
Tabela 3.12 - Coeficientes das curvas obtidos para isooctano a 486,1 nm usando cela de cerâmica.....	61
Tabela 3.13 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl <sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando cela de quartzo.....	65
Tabela 3.14 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de quartzo.....	71
Tabela 3.15 - Coeficientes das curvas obtidos para isooctano a 486,1 nm e 656,3 nm usando cela de quartzo.....	77
Tabela 3.16 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl <sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	80
Tabela 3.17 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm, usando a TFCD com cela de cerâmica.....	84
Tabela 3.18 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl <sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm, usando lente cilíndrica com a TFCD e cela de cerâmica.....	86
Tabela 3.19 - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm, usando lente cilíndrica com a TFCD e cela de cerâmica.....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1.1. Cavidade tipo Enhanced Beenakker em secção transversal.....	5
Figura 1.2. Secção transversal de uma cela de descarga.....	7
Figura 1.3. Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD).....	8
Figura 2.1. Diagrama do sistema CG-PIM.....	14
Figura 2.2. Esquema da linha de alimentação # 1 de hélio do sistema CG-PIM, para uso com cela de detecção simples.....	19
Figura 2.3. Esquema da linha de alimentação # 2 de hélio do sistema CG-PIM, para uso com a TFCD.....	20
Figura 2.4. Adaptador da cavidade ressonante para usos com celas de detecção simples.....	22
Figura 2.5. Linha de transferência # 1 acoplada ao HP-5890 .....	23
Figura 2.6. Linha de transferência # 2 acoplada ao HP-5890 Series II.....	24
Figura 3.1. Razões de Respostas Relativas ao n-nonano dos hidrocarbonetos halogenados em função da posição do sintonizador a 247,9 nm.....	41
Figura 3.2. Cromatograma da mistura contendo 50 ng de carbono por analito injetado a 247,9 nm usando cela de detecção de cerâmica.....	42
Figura 3.3. Influência da vazão de hélio na resposta para BzCl, m-BzCl <sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando cela de cerâmica.....	43
Figura 3.4. Cromatograma correspondente à solução contendo cerca de 50 ng de carbono por soluto a 247,9 nm, usando cela de cerâmica.....	44
Figura 3.5. Curvas analíticas para clorobenzeno (BzCl) a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica.....	47
Figura 3.6. Curvas analíticas para meta-diclorobenzeno (m-BzCl <sub>2</sub> ) a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica.....	48

Figura 3.7. Curvas analíticas para n-decano a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica.....	49
Figura 3.8. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica, pelos métodos A e B de preparo das soluções.....	50
Figura 3.9. Comportamento da resposta para BzCl e m-BzCl <sub>2</sub> , de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de cerâmica.....	52
Figura 3.10. Cromatograma de uma solução contendo 50 ng de cloro a 479,5 nm usando cela de cerâmica.....	53
Figura 3.11. Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando cela de cerâmica.....	55
Figura 3.12. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de cerâmica.....	56
Figura 3.13. Cromatograma da mistura na linha de hidrogênio a 486,1 nm usando cela de cerâmica.....	57
Figura 3.14. Comportamento da resposta para isooctano de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de cerâmica.....	58
Figura 3.15. Comportamento da resposta do isooctano nas duas linhas de emissão a diferentes vazões de hélio e três valores de potência, com cela de detecção de cerâmica.....	59
Figura 3.16. Gráfico de área de isooctano versus vazão de helio a 100 W, nas duas linhas de emissão de hidrogênio usando cela de cerâmica.....	60
Figura 3.17. Curvas analíticas para isooctano, linha 656,3 nm, usando cela de cerâmica.....	62
Figura 3.18. Curvas analíticas para isooctano, linha 486,1 nm, usando cela de cerâmica.....	63

Figura 3.19. Comportamento da resposta para BzCl de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.....	64
Figura 3.20. Influência da vazão de hélio na resposta para BzCl a 247,9 nm usando cela de quartzo.....	65
Figura 3.21. Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm usando cela de quartzo.....	66
Figura 3.22. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 247,9 nm usando cela de quartzo.....	66
Figura 3.23. Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm usando cela de quartzo.....	67
Figura 3.24. Comportamento da resposta para clorobenzeno de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.....	68
Figura 3.25. Seletividade (Resposta Relativa clorobenzeno / isooctano) em função do comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.....	69
Figura 3.26. Comportamento da resposta para BzCl (a 479,5 nm) de acordo com a vazão, usando cela de quartzo.....	70
Figura 3.27. Resposta Relativa para BzCl em relação a isooctano de acordo com a vazão (a 479,5 nm), usando cela de quartzo.....	70
Figura 3.28. Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando cela de quartzo.....	71
Figura 3.29. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de quartzo.....	72
Figura 3.30. Comportamento da resposta para isooctano de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.....	73

Figura 3.31. Comportamento da resposta para isooctano a diferentes vazões de hélio para 656,3 nm e 486,1 nm, usando cela de quartzo.....	74
Figura 3.32. Cromatograma da mistura em quatro linhas de emissão distintas (cela de quartzo).....	75
Figura 3.33. Cromatograma da mistura nas linhas de carbono (247,9), cloro (479,5 nm) e hidrogênio (486,1 e 656,3 nm).....	76
Figura 3.34. Curvas analíticas para isooctano nas linhas 656,3 nm e 486,1 nm, usando cela de quartzo.....	78
Figura 3.35. Influência da vazão de hélio na resposta a 247,9 nm, usando a TFCD com cela de cerâmica.....	79
Figura 3.36. Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	80
Figura 3.37. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	81
Figura 3.38. Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	81
Figura 3.39. Influência da vazão de hélio na resposta a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	83
Figura 3.40. Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	84
Figura 3.41. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.....	85
Figura 3.42. Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica.....	87
Figura 3.43. Curvas analíticas para m-BzCl <sub>2</sub> a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica.....	87
Figura 3.44. Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica.....	88
Figura 3.45. Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica.....	89



Figura 3.46. Curvas analíticas para  $m\text{-BzCl}_2$  a 479,5 nm, usando  
lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica..... 90

## **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUÇÃO

Os desenvolvimentos de técnicas de preparo de colunas capilares de sílica fundida<sup>(1,2)</sup> facilitaram a cromatografia gasosa de compostos voláteis termicamente sensíveis e quimicamente ativos<sup>(3)</sup>. Detectores seletivos também têm sido desenvolvidos e comercializados<sup>(4)</sup> para permitir que os analitos de interesse sejam detectados sem a interferência de outros compostos, inclusive co-eluentes. No conjunto, as propriedades dos detectores seletivos podem facilitar a redução do tempo de análise, pela eliminação de etapas trabalhosas e procedimentos longos de preparação de amostras, que podem causar problemas de contaminação e perda de analitos<sup>(5)</sup>. Geralmente os detectores seletivos também possuem sensibilidades elevadas<sup>(5)</sup>.

Este trabalho teve por objetivo o estudo do desempenho do sistema CG-PIM (Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Detector por Emissão Atômica em Plasma de hélio Induzido por Microondas), recentemente montado em nosso laboratório, através da avaliação de celas de detecção de vários tipos, assim como dos adaptadores que as sustentam na cavidade ressonante do PIM, incluindo modificações nas configurações do sistema ótico. Os estudos foram realizados monitorando-se as linhas de emissão de carbono, cloro e hidrogênio, por meio de curvas analíticas, após a otimização dos parâmetros de operação do sistema.

### 1.1. Espectrometria de Emissão Atômica

O princípio da espectrometria de emissão atômica é a medida da luz emitida por átomos excitados. Para isto, a amostra precisa inicialmente ser termicamente vaporizada, atomizada e excitada por uma fonte de excitação. Dentre outras fontes, para excitação e atomização da amostra, podem ser usados

plasmas. Os comprimentos de onda emitidos são característicos dos elementos químicos, e com o uso de um monocromador, a linha de emissão para um elemento pode ser selecionada e medida<sup>(6)</sup>.

## 1.2. O Detector de Plasma Induzido por Microondas

Um plasma consiste de um gás parcialmente ionizado, sendo, portanto, um meio composto por átomos, moléculas, fragmentos e elétrons livres<sup>(7,8)</sup>. Os plasmas diferem entre si quanto ao gás utilizado, que pode ser, por exemplo, nitrogênio, argônio, hélio ou oxigênio<sup>(9)</sup>, quanto ao tipo e à magnitude da energia fornecida.

Dentre os detectores de plasma<sup>(10)</sup> desenvolvidos durante as duas últimas décadas devido a vantagens como baixa reatividade química e a possibilidade de detecção multielementar<sup>(11-15)</sup>, se encontra o Detector de Plasma Induzido por Microondas.

### 1.2.1. Fundamentos

O plasma (de argônio ou hélio) é confinado e mantido (por um campo eletromagnético oscilante de ondas estacionárias gerado por uma fonte de microondas) no interior de uma cela de detecção com o auxílio de uma cavidade ressonante, que focaliza a energia da fonte de microondas no interior da cela<sup>(16)</sup>.

Para a ignição do plasma, elétrons são liberados (através de uma descarga elétrica ou da introdução de um fio de níquel-crômio manualmente) e então acelerados pelo campo, causando a excitação do gás e gerando o plasma<sup>(17,18)</sup>.

## 1.2.2. Componentes para geração do plasma

Os componentes do sistema de geração do Plasma de hélio Induzido por Microondas são descritos a seguir.

### 1.2.2.1 Fonte geradora de microondas

Microondas são ondas eletromagnéticas com frequências na faixa de  $10^8$  a  $10^{12}$  Hz que correspondem a comprimentos de onda entre 300 e  $0,03 \text{ cm}^{(19)}$ . A potência fornecida para plasmas de hélio induzidos por microondas é geralmente baixa (da ordem de 50 a 100 W)<sup>(16)</sup>.

A energia de microondas, gerada por um magnetron, um diodo no qual um campo magnético é aplicado em determinados ângulos ao campo elétrico gerado entre um catodo e um anodo<sup>(18)</sup>, é fornecida à cavidade ressonante através de um cabo coaxial. Para baixas a médias potências fornecidas (até 300 W), a potência gerada pelo magnetron é mantida constante através de uma fonte estabilizada, sendo que a potência de microondas não convertida na cavidade ressonante (potência refletida) pode ser medida e lida, fornecendo informação sobre a eficiência da cavidade.

### 1.2.2.2. Cavidade ressonante

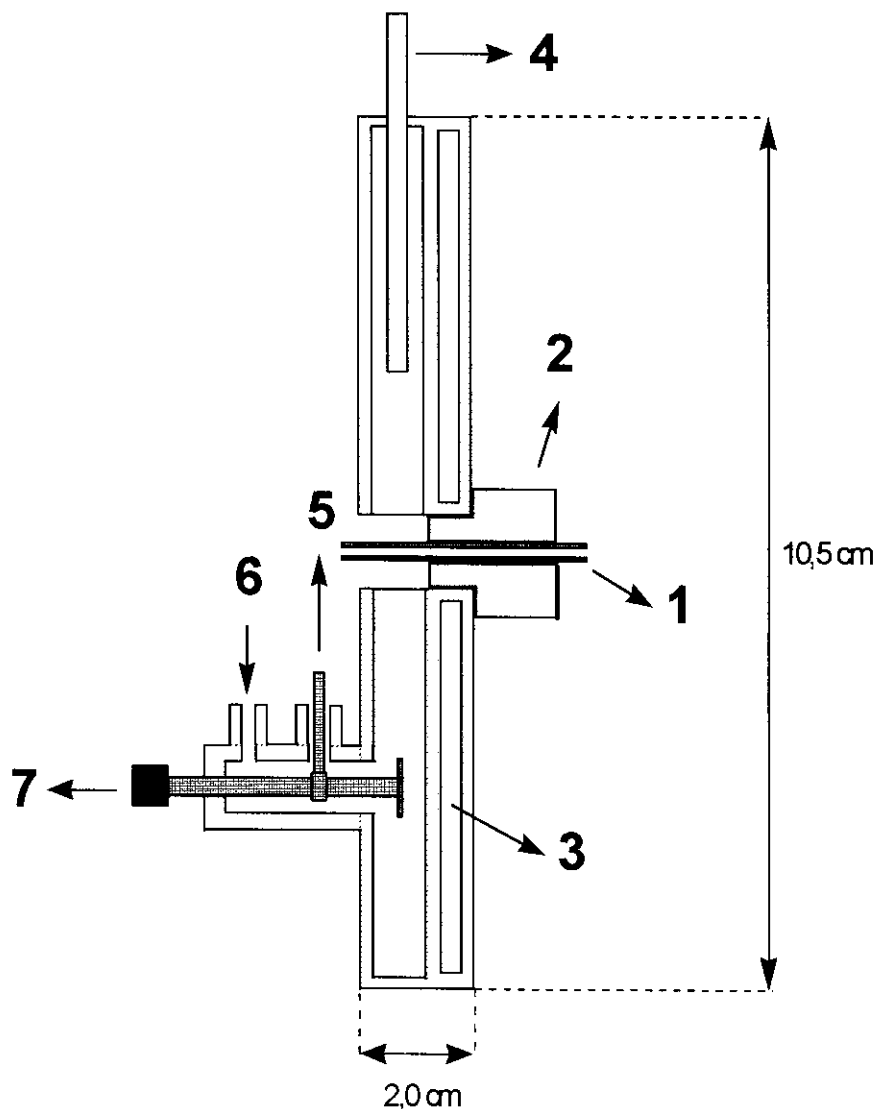
Plasmas gerados por microondas podem operar à pressão reduzida ou à pressão atmosférica, dependendo do projeto da cavidade ressonante<sup>(20,21)</sup>.

A eficiência de transferência da energia de uma fonte de microondas depende da escolha das cavidades ressonantes ou dos guias de onda. Estes compreendem tubos metálicos, de secção frontal circular ou retangular, usados

para transferir energia da fonte de microondas para o gás. Quando um curto-circuito é provocado no guia de onda numa posição tal que gere reflexão total da energia que chega ao guia de onda, são geradas ondas estacionárias, e a cavidade passa a operar como cavidade ressonante<sup>(19)</sup>, com frequências de ressonância da ordem de 2,45 GHz<sup>(22)</sup>.

Para igualar a impedância desta estrutura à do cabo coaxial da fonte de microondas, torna-se necessário um dispositivo de acoplamento, o sintonizador, que permite a redução da potência refletida aumentando a eficiência do plasma; muitas vezes a energia dissipada no sintonizador causa seu superaquecimento, tornando-se necessário o uso de refrigeração interna da cavidade com água ou ar<sup>(23)</sup>.

Em 1976, Beenakker introduziu um novo tipo de cavidade ( $TM_{010}$ ) com a qual se pode gerar um plasma de hélio induzido por microondas à pressão atmosférica<sup>(24)</sup>, o que estimulou o desenvolvimento de outras cavidades e estruturas<sup>(25-28)</sup>. Dentre elas, a cavidade tipo Enhanced Beenakker<sup>(29)</sup>, cuja eficiência é garantida pela presença de dois elementos para ajustes de sintonia. A potência é capacitivamente acoplada e sintonizada pela antena em forma de disco e um segundo sintonizador garante sintonia adicional<sup>(30)</sup>. Uma cavidade deste tipo, mostrada na Figura 1.1 e comercialmente disponível (AHF Analysentechnik, Tübingen, RFA), é uma versão modificada da cavidade Enhanced Beenakker com relação aos elementos de sintonia.



**Figura 1.1** - Cavidade tipo Enhanced Beenakker em secção transversal: 1-cela de detecção; 2-adaptador ou tocha; 3-câmara para refrigeração com água; 4-sintonizador dielétrico; 5-conexão com a fonte de microondas; 6-entrada de gás para refrigeração; 7-parafuso sintonizador capacitivo.

### 1.2.2.3. Celas de detecção

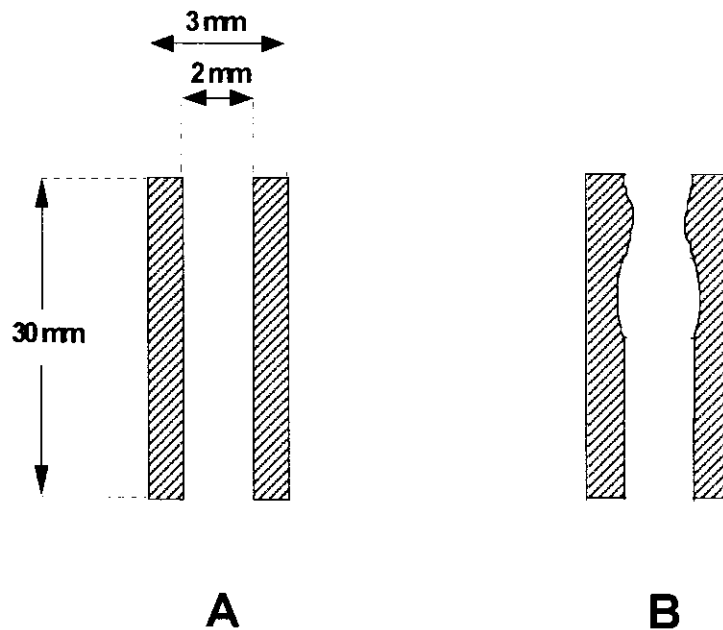
Também conhecidas como celas ou tubos de descarga, existem em várias dimensões e materiais. Celas de quartzo são as mais frequentemente

utilizadas<sup>(31,32)</sup>, e a alúmina e o nitreto de boro<sup>(33)</sup> são alternativas para determinações que requeiram ausência de interferências na linha de silício<sup>(34,35,36)</sup> ou que gerem sinais espúrios para outros elementos - por exemplo, o oxigênio, produzido em reações na superfície da cela<sup>(37)</sup>. Existem ainda outros materiais cerâmicos<sup>(38)</sup> de composição variável - por exemplo uma cela de cerâmica usada neste trabalho (AHF Analysentechnik, Tübingen, RFA), cuja composição é SiO<sub>2</sub> (36%), mais de 60% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% de álcali e 1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 1.2.2.4. Tochas de plasma

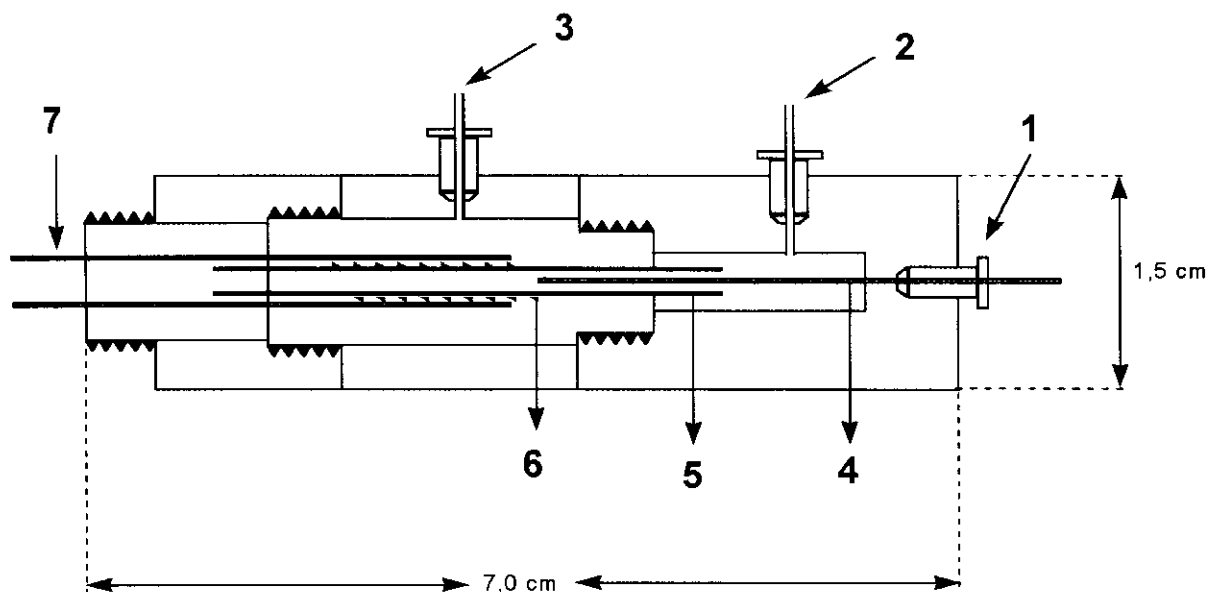
O uso convencional das celas de descarga de quartzo apresenta uma série de limitações, sendo a baixa capacidade de volume de amostra a pior delas. A injeção de volumes típicos em cromatografia gasosa capilar (até 1 µl com split 1:100) pode causar problemas quanto à estabilidade do plasma e a passagem do solvente pode apagá-lo ou originar depósitos carbonáceos nas paredes internas da cela de detecção. Mesmo reacendendo-se o plasma, torna-se necessário um tempo significativo para reestabilizá-lo. Os depósitos carbonáceos podem causar alterações na linha de fundo, produzir deriva da linha base e limitar a vida útil da cela de descarga (Figura 1.2). Além destes problemas, o uso de apenas uma alimentação de hélio pode gerar plasmas especialmente instáveis que se deslocam constantemente dentro da cela causando aumento do ruído e redução da reprodutibilidade, ou então que permanecem alinhados em contato direto com a parede interna da cela, aumentando muito a temperatura e com isso a probabilidade de interações dos componentes da parede com os analitos<sup>(36)</sup>.





**Figura 1.2** - Secção transversal de uma cela de descarga: A-antes do uso; B-após certo tempo de uso.

Para melhorar o desempenho dos sistemas neste sentido, foram desenvolvidos vários dispositivos chamados de tochas, tais como a TFL (Tocha de Fluxo Laminar)<sup>(39,40)</sup> e a TFL modificada<sup>(41,42)</sup>, e a TFT (Tocha de Fluxo Tangencial), introduzida em 1981 por Bollo-Kamara e Coddling<sup>(23)</sup>. O uso deste tipo de tocha resulta num plasma estável e espacialmente centrado. Muitas modificações da TFT foram desenvolvidas<sup>(43-45, 46)</sup>, inclusive com a substituição da cela de quartzo por celas de material cerâmico de composição especial (cerca de 85% de alumina)<sup>(38)</sup> ou de nitreto de boro<sup>(33)</sup>, resultando em maior vida útil das celas. Um outro exemplo de tocha é a TFCD<sup>(36)</sup> (Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo) que se mostra na Figura 1.3.



**Figura 1.3** - Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD): 1-conexão da coluna cromatográfica; 2-entrada de hélio suporte do plasma; 3-alimentação externa de hélio, a vazões da ordem de  $L \cdot \text{min}^{-1}$ ; 4-coluna cromatográfica; 5-cela interna em cerâmica; 6-espiral de fio de cobre que espaça as celas de cerâmica; 7-cela externa em cerâmica onde é suscido o plasma.

Como pode ser visto na Figura 1.3, a TFCD utiliza duas celas concêntricas e duas entradas de hélio. Na alimentação externa, o gás passa entre as duas celas a vazões altas, da ordem de  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ , enquanto que o hélio suporte do plasma passa pela cela interna a vazões bem menores ( $60 \text{ a } 400 \text{ ml min}^{-1}$ ). As duas celas concêntricas são espaçadas por uma espiral de fio de cobre que circunda parte da cela interna, e que garante que o hélio que passa por ela descreva uma trajetória helicoidal ao seu redor e ao longo das paredes da cela externa. Este arranjo evita que o plasma toque as paredes da cela externa tornando-o mais centrado e especialmente mais estável. Para a alimentação do plasma, é possível se trabalhar com vazões relativamente baixas que permitam maior tempo de residência da amostra no plasma, além da introdução de maior volume de amostra no plasma sem extingui-lo (até  $1 \mu\text{l}$ )<sup>(36)</sup>.

### 1.2.3. Componentes do sistema óptico

A configuração do sistema óptico depende do modo de detecção desejado, que pode ser multielementar (com a detecção de vários elementos por cromatograma) ou monoelementar, que foi o utilizado nos estudos em questão. No modo multielementar, a monitoração elementar simultânea<sup>(10)</sup> é possível com o uso de arranjo de diodos. Os componentes do sistema óptico para detecção monoelementar do Detector de Plasma de hélio Induzido por Microondas são descritos a seguir.

#### 1.2.3.1. Lentes

Dentre os diversos tipos de lentes disponíveis para a focagem da radiação na fenda de entrada do monocromador, destacam-se aqui a lente biconvexa e a lente cilíndrica.

As lentes biconvexas, feitas de sílica fundida, estão menos sujeitas à aberração cromática (onde o ponto focal varia com o comprimento de onda), sendo úteis para reunir e refocar a radiação luminosa provinda de pequenas fontes<sup>(47)</sup>.

As lentes cilíndricas podem ser circulares ou retangulares, feitas em borossilicato ou sílica fundida. Estas lentes convertem o feixe de luz circular numa imagem elíptica ou numa linha, o que é especialmente interessante para fendas de entrada de monocromadores, pois amplificam o sinal ao focá-lo em apenas um plano<sup>(47,48)</sup>.

### 1.2.3.2. Monocromadores

O monocromador é um dos componentes mais importantes para a detecção elementar seletiva, tendo como função isolar do espectro de emissão uma linha de emissão do elemento a ser determinado, o que é conseguido através de um prisma ou de uma grade, além de um arranjo de espelhos. As grades holográficas têm sido bastante utilizadas, já que, graças ao avanço da tecnologia dos lasers, podem ser fabricadas com grande perfeição e custo relativamente baixo<sup>(6)</sup>.

A resolução de um monocromador depende da dispersão da luz e da largura das fendas. O aumento da largura das fendas gera um aumento proporcional da intensidade da luz que incide sobre a grade de difração, mas causa diminuição na resolução do sistema<sup>(6)</sup>.

### 1.2.3.3. Fotomultiplicadoras

Dois transdutores são mais comumente usados em sistemas CG-PIM: o arranjo de fotodiodos de silício (usado em detecção multielementar<sup>(10)</sup>) e a fotomultiplicadora, utilizada em detecção monoelementar.

A fotomultiplicadora, situada logo após a fenda de saída do monocromador, é usada para medir a intensidade da luz emitida. Para tanto, possui um catodo foto-sensível e eletrodos (dinodos) dispostos em série para focar e multiplicar os elétrons, e finalmente um anodo coletor de elétrons. Quando a radiação atinge o catodo, ocorre emissão de fotoelétrons no vácuo existente dentro do tubo da fotomultiplicadora. É aplicada uma alta voltagem aos dinodos de maneira a guiar os fotoelétrons para os dinodos seguintes, causando emissões secundárias de elétrons num efeito cascata. A corrente inicial é então eletronicamente amplificada

e medida, sendo que a amplificação e a relação sinal/ruído vão depender da magnitude da tensão fornecida à fotomultiplicadora por uma fonte de alta voltagem<sup>(6)</sup>.

### 1.3. Rejeição de resultados

Dados experimentais estão sujeitos a erros de várias origens, podendo resultar em valores anômalos que podem ser removidos, uma vez estatisticamente identificados por procedimentos adequados de tratamento de dados<sup>(51)</sup>, como por exemplo os métodos de estatística robusta<sup>(52)</sup>.

Para rejeição de pontos anômalos nas curvas de calibração que poderiam interferir nos ajustes de primeiro grau, foi utilizado um método de estatística robusta, o Teste de Eliminação de Huber<sup>(53)</sup>.

De acordo com Huber<sup>(54)</sup>, calcula-se a mediana ( $x_{median}$ ) dos valores de área relativa, dados pelo quociente entre área do pico e massa injetada correspondente ( $x_1, \dots, x_n$ ), para o conjunto de pontos da curva de calibração e os resíduos ( $r_1 = x_1 - x_{median}, \dots, r_n = x_n - x_{median}$ ). Em seguida se calculam os valores absolutos dos resíduos ( $u_1 = |r_1|, \dots, u_n = |r_n|$ ) e a mediana ( $u_{median}$ ) dos resíduos absolutos.

Para a eliminação são considerados anômalos todos os valores  $x_i$  que satisfizerem a condição:

$$|x_i - x_{median}| \geq k u_{median}$$

(1.3.1)

Como o parâmetro  $k$  é arbitrário, sugere-se que seu valor seja escolhido após simulações com dados similares aos experimentais<sup>(54)</sup> e interpretação da significância das sucessivas rejeições obtidas com os últimos. Estas simulações foram realizadas em planilha Excel 4.0, sendo que foram determinados valores de  $k$  distintos para cada caso, levando em conta a relação entre o número total de dados antes da rejeição e após a rejeição para um determinado valor de  $k$ .

De acordo com o teste de Huber, encontrado o valor de  $k$  ideal, a rejeição poderia ser feita apenas uma vez com resultados satisfatórios, sendo que a reaplicação do teste não apresentaria vantagem. Houve casos, no entanto, em que se verificou que a reaplicação do teste de Huber implicou melhoras significativas no ajuste das curvas, de tal maneira que nestes casos foi encontrada uma combinação dos dois valores consecutivos de  $k$  mais adequados.

Uma outra maneira de visualizar os valores a serem rejeitados é através do cálculo dos limites de confiança superior e inferior do referido teste, utilizando a equação:

$$X_{median} \pm k U_{median}$$

(1.3.2)

Em seguida pode ser construído um gráfico de  $u_i$  versus massa injetada, representando-se os limites de confiança (superior e inferior) por duas retas paralelas ao eixo das abcissas; os pontos (áreas relativas) que se encontrarem acima da reta superior ou abaixo da reta inferior devem ser rejeitados. Para rejeições de dados de alturas dos picos procede-se da mesma maneira, trabalhando-se com alturas relativas.

## **CAPÍTULO 2**

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Compostos utilizados

Todos os analitos utilizados tinham grau analítico. Na Tabela 2.1 estão listados os constituintes das misturas utilizadas nas determinações, de acordo com a linha de emissão monitorada. A escolha destes analitos foi feita de acordo com sua disponibilidade no laboratório, sendo que foram mantidos os mesmos componentes para determinações nas linhas de carbono e de cloro para avaliar a seletividade de cloro em relação a carbono. Na monitoração da linha de emissão de hidrogênio foi utilizado isooctano por sua disponibilidade no laboratório e porque, sendo um hidrocarboneto, possui maior fração molar de hidrogênio que qualquer outra função orgânica, permitindo pesagem de menor massa de analito, o que evita a saturação do plasma. O tetracloreto de carbono foi utilizado para obter informação sobre a seletividade nas linhas de hidrogênio, uma vez que não há hidrogênio na estrutura deste composto.

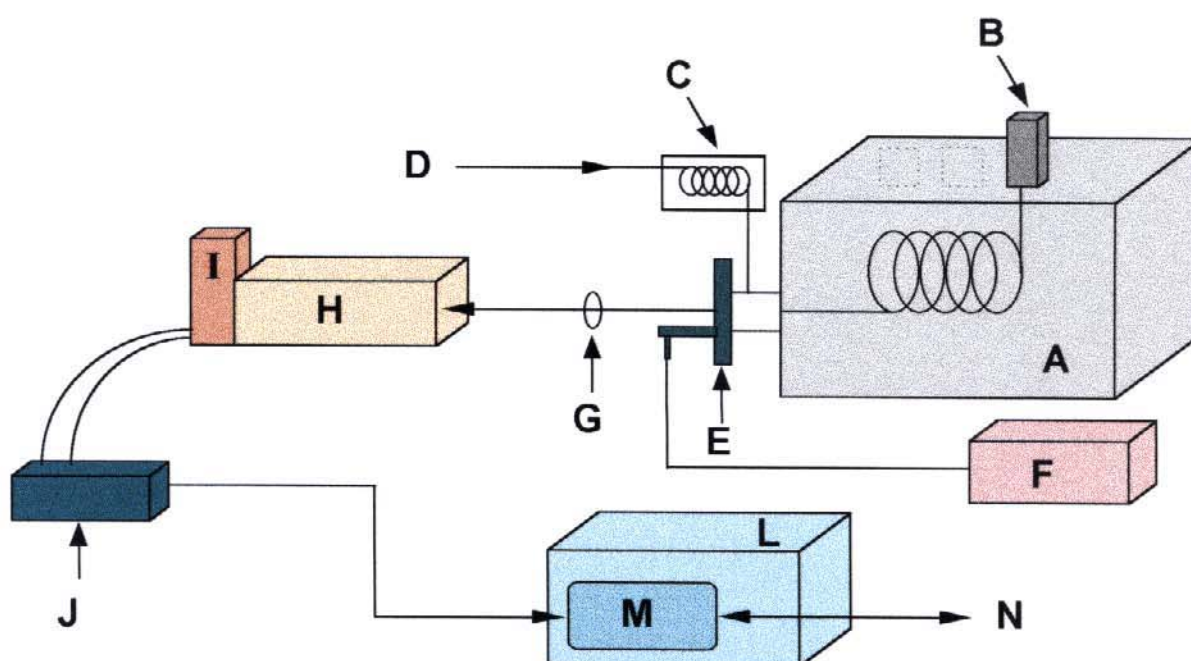
**Tabela 2.1** - Analitos e solventes utilizados nos estudos nas linhas de emissão.

elemento estudado	analitos	solvente
carbono estudo da sintonia (item 3.1.1)	clorobenzeno (BzCl) bromobenzeno (BzBr) fluorobenzeno (BzF) n-nonano	metanol
carbono	clorobenzeno (BzCl) meta-diclorobenzeno (m-BzCl <sub>2</sub> ) n-decano	isooctano
cloro	clorobenzeno (BzCl) meta-diclorobenzeno (m-BzCl <sub>2</sub> ) n-decano	isooctano
hidrogênio	tetracloreto de carbono (CCl <sub>4</sub> ) isooctano	acetona



## 2.2. Instrumentação

Um diagrama esquemático do sistema CG-PIM Monocanal (Cromatógrafo Gasoso com Detector por Emissão Atômica em Plasma de hélio Induzido por Microondas) é mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Diagrama do sistema CG-PIM: A-cromatógrafo; B-injetor; C-pré-aquecimento; D-linha de hélio; E-cavidade ressonante; F-fonte de microondas; G-lente H-monocromador; I-fotomultiplicadora; J-fonte de alta tensão e amplificação da fotomultiplicadora; L-microcomputador; M-circuito AD/DA; N-software de tratamento de dados.

Nos estudos descritos no Capítulo 3 foram usadas combinações dos dispositivos e instrumentos disponíveis, gerando diferentes configurações para o sistema de acordo com a Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** - Configurações para o sistema CG-PIM, de acordo com itens do Capítulo 3.

Configuração	linha de hélio	Cromatógrafo Gasoso	linha de transferência	geração de plasma	sistema óptico	Detalhes nos itens
A	# 1 <sup>a</sup>	HP-5890	# 1 <sup>c</sup>	cela de cerâmica adaptador # 1 <sup>e</sup>	lente biconvexa	3.1.1 a 3.3.3
B	# 1	HP-5890 Series II	# 2 <sup>d</sup>	cela de quartzo adaptador # 2 <sup>e</sup>	lente biconvexa	3.4.1 a 3.6.3
C	# 2 <sup>b</sup>	HP-5890 Series II	#2	cela de cerâmica TFCD <sup>f</sup>	lente biconvexa	3.7.1 a 3.8.2
D	# 2	HP-5890 Series II	#2	cela de cerâmica TFCD	lente cilíndrica	3.9.1 a 3.10.1

a - ver Figura 2.2; b - Figura 2.3; c - Figura 2.5; d - Figura 2.6; e - Figura 2.4; f - Figura 1.3.

### 2.2.1. Cromatógrafo Gasoso

Foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso HP-5890 para os trabalhos descritos nos itens 3.1.1 a 3.3.3 do Capítulo 3. Nos demais estudos foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso HP-5890A (Series II). Em ambos foi utilizada uma coluna capilar (Alltech) de SE-30 (L = 30 m,  $d_i = 0,25$  mm,  $d_f = 0,25$   $\mu$ m).

### 2.2.2. Sistema de Geração de Plasma

Este sistema consiste de uma fonte de microondas GMW 24-303DR (AHF Analysentechnik, Tübingen, RFA) e uma cavidade ressonante Enhanced Beenakker TM<sub>010</sub><sup>(30)</sup> (Figura 1.1). O ajuste de impedância entre a cavidade e a

fonte é feito por dois elementos de sintonia (um capacitivo, em forma de parafuso, e um dielétrico) montados na cavidade e nos quais foram adaptadas escalas graduadas, de maneira a facilitar o ajuste de sintonia. O plasma pode ser sustido em celas de detecção de diversos materiais, sendo que nos trabalhos aqui descritos foram utilizadas celas de cerâmica e de quartzo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 2 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{externo}} = 3 \text{ mm}$ ) e celas de cerâmica ( $\varnothing_{\text{interno}} = 3 \text{ mm}$ ) específicas para uso com a Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (TFCD); todas foram encamisadas por tubos de quartzo com  $\varnothing_{\text{interno}} = 4,5 \text{ mm}$ .

### 2.2.3. Sistema Óptico

Foi utilizado um monocromador Multispec 77400 (Oriel, Stratford - CT, USA), com fendas variáveis e grade de difração holográfica de 1200 L/mm; na fenda de saída do monocromador foi acoplada uma fotomultiplicadora Oriel 77344. A focagem, nos itens 3.1 a 3.8, foi feita com uma lente de sílica fundida com distância focal  $f = 15 \text{ cm}$ . Nos trabalhos descritos nos itens 3.9 e 3.10 foi utilizada uma lente cilíndrica circular, com o intuito de se amplificar o sinal <sup>(47)</sup>.

O sistema óptico e a cavidade ressonante foram montados sobre um trilho óptico 11190 (Oriel) com carros que permitiram o ajuste da posição dos elementos.

### 2.2.4. Condicionamento e tratamento do sinal

Para um melhor aproveitamento da informação gerada pelo sistema CG-PIM, os cromatogramas foram coletados e posteriormente analisados em microcomputador. O sinal gerado pelo detector é amplificado por um módulo da Oriel (7070), que também fornece tensão para a fotomultiplicadora (valor fixo em

900 V), e é digitalizado por um conversor A/D de 12 bits DT - 2801A (Data Translation, Marlboro - MA, USA). O circuito montado, baseado no amplificador operacional OP-07, e o programa Coleta escrito em linguagem Pascal para um microcomputador 486-DLC que controla o conversor e a coleta dos dados digitalizados, foram desenvolvidos no laboratório <sup>(49, 50)</sup>.

O sistema CG-PIM foi interfaceado ao microcomputador através de um conversor A/D de 12 bits que dispõe de um amplificador operacional interno com ganhos selecionáveis<sup>(50)</sup>. O software Coleta controla o conversor e coleta os cromatogramas digitalizados, após a escolha dos seguintes parâmetros:

- condições da coleta, que compreendem a seleção do ganho do amplificador interno do conversor (1, 2, 4 ou 8), da velocidade de plotagem do cromatograma na tela, da taxa de coleta (1, 5, 10, 20, 50 ou 100 s<sup>-1</sup>), do tempo de monitoração da corrida cromatográfica (parada automática), e do driver e diretório para salvamento dos dados após cada corrida;
- medida do nível de ruído, que depende da taxa de coleta e do ganho selecionados, medindo o sinal médio e o ruído quadrático médio durante 1 minuto;
- armazenamento opcional dos dados no diretório selecionado;
- coleta dos cromatogramas, que permite sincronizar a injeção com o início da corrida cromatográfica através de um sinal sonoro, e armazena na memória do computador os sinais lidos ao mesmo tempo que vai plotando o cromatograma na tela.

Para o posterior tratamento dos dados brutos foi utilizado o programa Intcrom, que submete os dados a um algoritmo para a detecção dos picos e para a determinação de seus início, máximo e fim (automática ou manualmente). A detecção dos picos é feita com base na análise da variação da derivada do sinal.

Na determinação dos picos, o algoritmo pode definir automaticamente o início do pico (quando a derivada é maior que o limite de sensibilidade selecionado), o fim do pico e o máximo do pico (correspondente ao maior sinal). Na detecção manual, é o usuário que movimenta o cursor ao longo do cromatograma exposto na tela, selecionando o início, o máximo e o fim do pico. Nos dois modos, a linha base é definida como uma reta que une o início e o fim do pico. O programa oferece uma série de recursos adicionais, dos quais se pode citar a apresentação de um relatório de análise com os valores de área, altura, largura de base e tempo de retenção dos picos, e o tratamento dos dados com rotinas de filtros digitais de ruído.

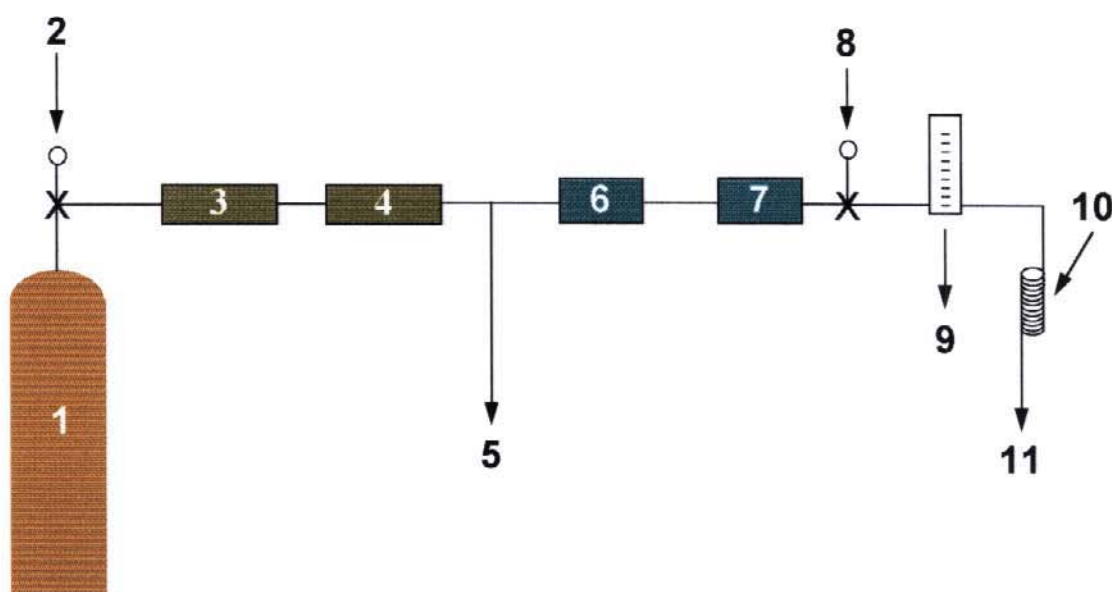
Dois tipos de filtro de ruído podem ser aplicados<sup>(50)</sup>, com janela de filtragem ou fatias (número de pontos por análise) selecionáveis de 7 a 25. A filtragem mais forte é feita pelo filtro de Médias Móveis, que varre as janelas sucessivamente substituindo-as pela média dos pontos da janela imediatamente anterior. O filtro de Savitsky-Golay é responsável por uma filtragem mais suave, ajustando um polinômio de segundo ou quarto grau de acordo com a escolha do usuário.

### **2.3. Trabalhos prévios às análises**

Foram necessários alguns ajustes iniciais previamente ao desenvolvimento dos estudos que se pretendia realizar, que incluíram a calibração do rotâmetro da linha de alimentação do plasma (Figura 2.2, nº 9, e Figura 2.3, nº 11), a construção de dois adaptadores para a cavidade ressonante (Figura 2.4), das linhas de gases para uso com os adaptadores e com a TFCD ( Figuras 2.2 e 2.3 respectivamente), e de duas linhas de transferência distintas (item 2.3.2).

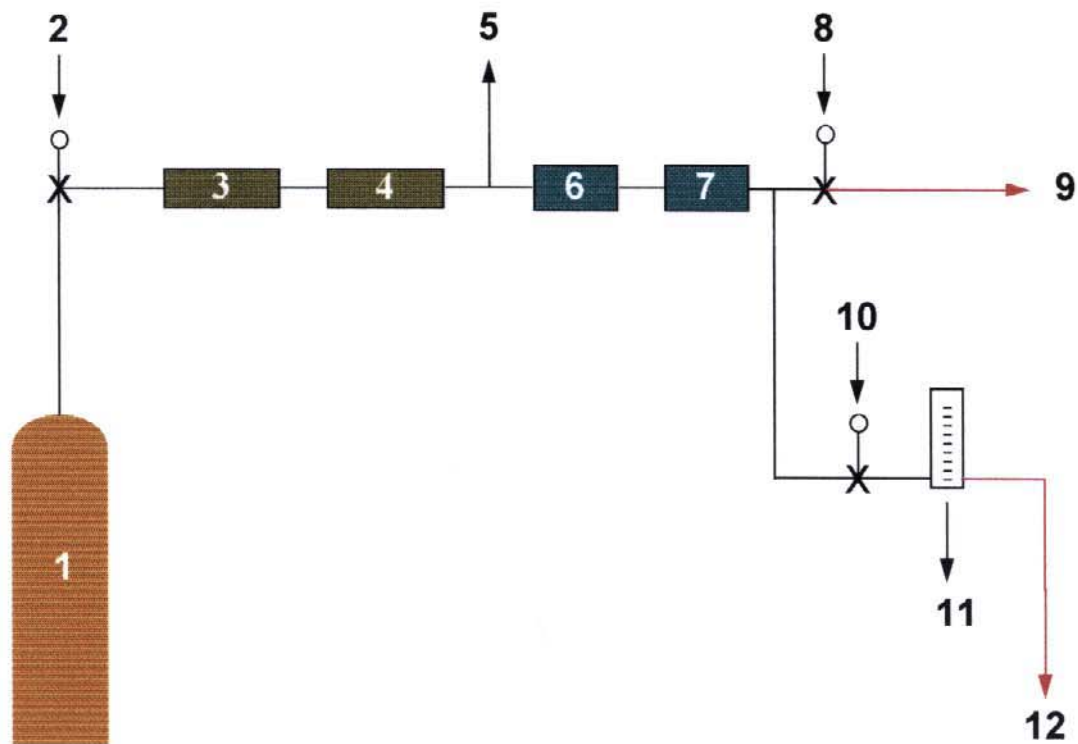
### 2.3.1. Construção das linhas de hélio

Para garantir que o gás de suporte do plasma estivesse livre de impurezas, foram utilizados dois “traps” de cerca de 800 ml de volume preenchidos com Drierite e peneira molecular 4A para remoção de umidade, e dois “traps” menores (~ 100 ml) contendo peneira molecular 13X e carvão ativo para retenção de hidrocarbonetos presentes no hélio. O gás de alimentação do plasma foi pré-aquecido a 225° C nos estudos realizados nos itens 3.1 a 3.6., onde foi utilizada a linha de gases # 1 construída em tubo de cobre ( $1/8$ ”) mostrada na Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Esquema da linha de alimentação # 1 de hélio do sistema CG-PIM, para uso com cela de detecção simples: 1-cilindro de He; 2-válvula reguladora da saída do cilindro; 3-“trap”de Drierite; 4-“trap” de peneira molecular 4A; 5-saída de He para alimentação do cromatógrafo gasoso; 6-“trap” de peneira molecular 13X; 7-“trap” de carvão ativo especial; 8-válvula de agulha para controle da vazão de alimentação da cela de descarga; 9-rotâmetro; 10-espiral para pré-aquecimento do hélio; 11-saída para alimentação da cela de descarga.

Na Figura 2.3 é mostrado um esquema da linha de gases # 2 para a utilização da Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo (ítems 3.7 a 3.10), que requer uma alimentação extra de hélio, além de tubos de polietileno para as saídas de alimentação da cela e da TFCD (na Figura 2.3, nº 9 e nº 12 respectivamente).



**Figura 2.3** - Esquema da linha de alimentação # 2 de hélio do sistema CG-PIM, para uso com TFCD: 1-cilindro de He; 2-válvula reguladora da saída do cilindro; 3-"trap" de Drierite; 4-"trap" de peneira molecular 4A; 5-saída de He para alimentação do cromatógrafo gasoso; 6-"trap" de peneira molecular 13X; 7-"trap" de carvão ativo especial; 8-válvula de agulha para controle da vazão de alimentação da TFCD; 9-saída para alimentação externa da TFCD, em tubo de polietileno; 10-válvula de agulha para controle da vazão de alimentação da cela de descarga; 11-rotâmetro; 12-saída para alimentação da cela de detecção, em tubo de polietileno.

### 2.3.2. Construção de adaptadores para a cavidade ressonante

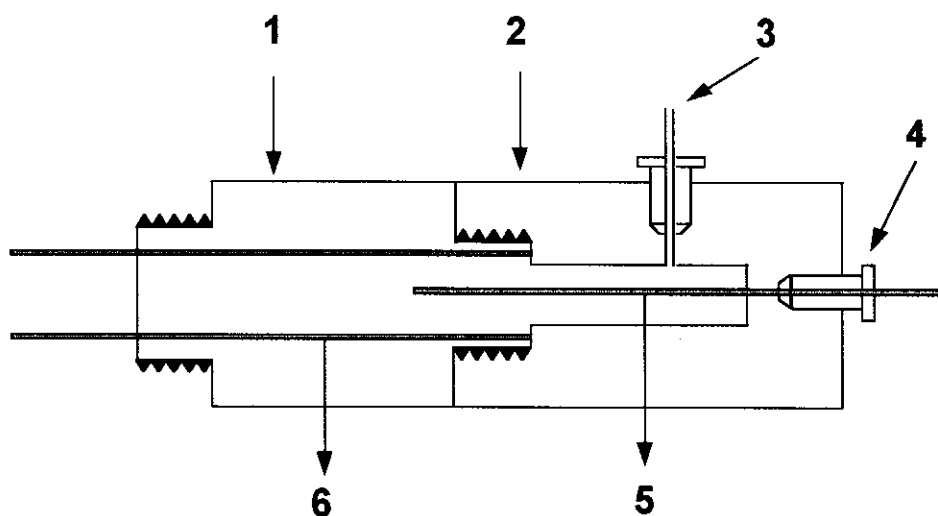
Como a cavidade utilizada foi originalmente construída para utilizar a Tocha de Fluxo Concêntrico Duplo, foram construídos dois adaptadores para o uso das celas de detecção sem a TFCD (ítems 3.1 a 3.6), que foram conectados à rosca já existente na cavidade ressonante.

Um dos adaptadores ( # 1) consiste em duas peças sextavadas de latão de  $\frac{3}{8}$ " . A peça dianteira tem duas roscas, uma para conectá-la à rosca da cavidade, e a outra para fixá-la à peça traseira. Na peça traseira é feita a conexão da saída da coluna, assim como a alimentação de hélio suporte para o plasma. A cela de detecção passa pelo interior do adaptador, sendo fixa com anilha de grafite (Figura 2.4). O adaptador foi envolto por um bloco de alumínio onde foi adaptado um cartucho de aquecimento de 50 W e um termopar tipo K ligados a um controlador de temperatura 344-120 (RS Components, Northants, Inglaterra). O gás de alimentação é pré-aquecido ao passar por uma espiral de cerca de 50 cm de tubo de aço de  $\frac{1}{16}$ " que circunda um cartucho de aquecimento de 70 W. Um transformador com saída de 30 V fornece a corrente necessária para aquecer a espiral que circunda o cartucho <sup>(49)</sup>.

O outro adaptador ( # 2) foi feito nos mesmos moldes que o de latão, com exceção da peça dianteira, que foi feita em celeron numa tentativa de contornar o superaquecimento da cavidade, causado por contato direto com o adaptador de latão aquecido. Também para diminuir o aquecimento da cavidade foi usado um ventilador, do tipo dos usados em computadores, posicionado diretamente sobre ela.

O adaptador latão/latão (#1) foi utilizado nos estudos descritos nos ítems 3.1 a 3.3, e o adaptador celeron/latão (#2) foi utilizado nos ítems 3.4 a 3.6.

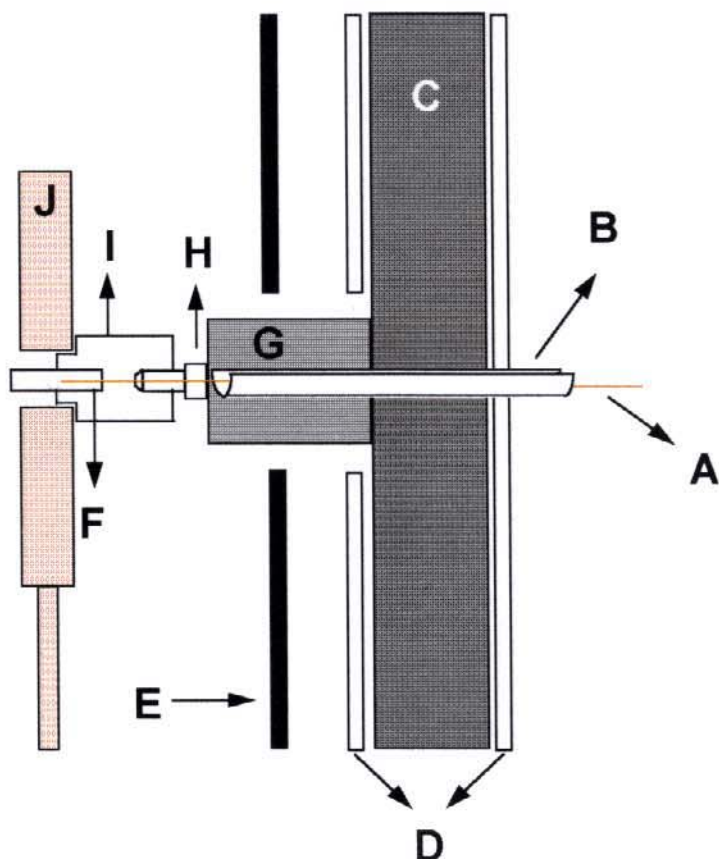




**Figura 2.4** - Adaptador da cavidade ressonante para uso de células de detecção simples: 1-peça frontal (em latão ou celeron); 2-peça traseira; 3-entrada de hélio de alimentação; 4-conexão da coluna; 5-coluna cromatográfica; 6-cela de detecção.

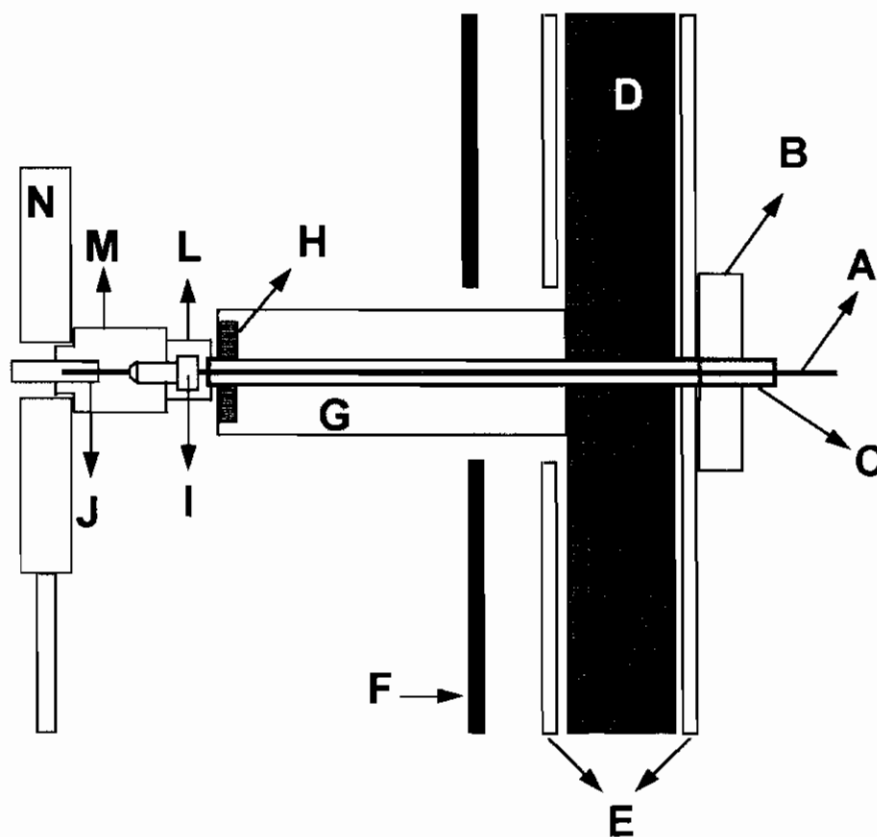
### 2.3.3. Construção das Linhas de Transferência

Para os estudos descritos nos itens 3.1 a 3.3, a linha de transferência # 1 utilizada consiste de uma canaleta feita de um tubo de cobre de  $1/4$ " de diâmetro; uma extremidade permanece em contato com o adaptador, e a outra avança alguns centímetros para dentro do forno do cromatógrafo (Figura 2.5). A canaleta foi envolvida com lã de rocha para isolar termicamente a extremidade da coluna que passa em seu interior e mantê-la aquecida. Um esquema desta linha de transferência é mostrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** - Linha de transferência # 1 acoplada ao HP-5890 (fora de escala): A-coluna cromatográfica; B-canaleta em cobre; C-lã de rocha; D-parede do forno do cromatógrafo (alumínio); E-parede do forno do cromatógrafo (material plástico); F-cela de detecção; G-lã de rocha envolvendo a canaleta B; H-conexão da coluna; I-adaptador; J-cavidade ressonante.

Para os estudos descritos nos itens 3.4 a 3.10, foi utilizada uma linha de transferência (# 2) acoplada ao cromatógrafo gasoso HP-5890 (Series II) que é mostrada na Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Linha de transferência # 2 acoplada ao HP-5890 Series II (fora de escala): A-coluna cromatográfica; B-disco de alumínio; C-tubo de pirex circundado por um tubo de aço; D-lã de rocha; E-parede do forno do cromatógrafo (alumínio); F-parede do forno do cromatógrafo (material plástico); G-cilindro em ferro preenchido com lã de rocha; H-disco em celeron; I-conexão da coluna; J-cela de detecção; L-tubo em alumínio que desliza sobre o conjunto (C+I); M-adaptador ou TFCD; N-cavidade ressonante.

## 2.4. Metodologia

Os estudos de caracterização do sistema CG-PIM foram feitos utilizando cela de detecção de cerâmica, de quartzo e com a TFCD. Eles constaram de avaliações em condições cromatográficas nas linhas de emissão do carbono, do cloro e do hidrogênio. Também foram realizados estudos posteriores através da comparação de resultados obtidos utilizando-se lente biconvexa e lente cilíndrica para focagem da luz emitida na fenda de entrada do monocromador.

Na caracterização do sistema foram determinadas linhas de maior intensidade de emissão, as condições de operação, i.e, sintonia, vazão de hélio de sustentação do plasma e valores de potência da fonte de microondas, e foram construídas curvas analíticas. Os estudos também incluíram avaliações de seletividades elementares a partir dos dados obtidos nas linhas de emissão do cloro.

Em todos os estudos a aquisição de dados foi feita com o software Coleta, que opera integrado com o software Intcrom, no sistema de pós-análise - os dados são arquivados para tratamento posteriormente à análise cromatográfica pelo Intcrom. Com o Intcrom são calculadas as áreas, as alturas e os tempos de retenção de cada pico cromatográfico, após opcional filtragem digital de ruído. Nos trabalhos onde se utilizou cela de detecção de cerâmica para monitoração das linhas de emissão de carbono, de cloro e de hidrogênio, foi estudado o efeito dos filtros digitais sobre o comportamento das áreas e alturas cromatográficas e sobre curvas analíticas.

#### **2.4.1. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de cerâmica**

Foi estabelecido que, após ajuste das condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração A (ver Tabela 2.2), a linha de maior intensidade de emissão do carbono é a de 247,9<sup>(55)</sup> nm. A potência de microondas fornecida foi fixada em 55 W. Foi realizado um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma (hélio) que fornecesse a maior resposta nesta linha. Feito isto, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

#### 2.4.1.1. Estudo da influência da sintonia na resposta para a linha de carbono

Nas avaliações dos efeitos das condições de sintonização do sistema CG-PIM foi usada como amostra uma solução em metanol de n-nonano e três hidrocarbonetos aromáticos monoalogenados, fluorobenzeno (BzF), clorobenzeno (BzCl) e bromobenzeno (BzBr). Para várias posições do parafuso sintonizador contido na cavidade ressonante, a mistura foi injetada no cromatógrafo e as áreas cromatográficas foram calculadas. As áreas cromatográficas foram divididas pelas massas de carbono de BzCl, de BzBr, de BzF e de n-nonano detectadas, obtendo-se as Razões de Resposta dos analitos; com a divisão das razões de resposta dos halogenados pela razão de resposta do nonano, foram calculadas as respostas relativas dos compostos halogenados em relação ao n-nonano.

#### 2.4.1.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do hélio de alimentação

A variação da resposta do CG-PIM com a vazão de hélio foi estudada na linha do carbono com uma solução de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano, da qual foram injetados volumes adequados para se detectar 50 ng de carbono para cada composto, para as vazões ajustadas de hélio. As condições cromatográficas de análise foram:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 80° C
    - taxa - 3° C min<sup>-1</sup>
    - final - 100° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de divisão=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 4), vazões de 216 a 771 mlmin<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-6</sup> A V<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 2

### **2.4.1.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas**

#### **a) De acordo com tipos de filtragem de ruído**

Foi feito um estudo da influência dos filtros de ruído na análise de áreas e alturas de picos cromatográficos. Para isto construiu-se uma curva analítica diluindo-se uma solução estoque contendo clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano. A bateria de soluções para esta curva foi preparada pela adição de volumes fixos de solvente (isooctano) à solução estoque, usando uma seringa Hamilton de 250,0 microlitros. As condições da análise cromatográfica foram as mesmas citadas no item 2.4.1.2, com exceção da vazão de hélio de alimentação, que foi mantida a 216 ml/min.

Os dados brutos foram analisados com integração sem filtragem (modo manual e default), e após filtragem (7, 15, e 25 fatias para os filtros de Média Móvel e de Savitsky-Golay), perfazendo um total de 8 curvas distintas de área versus massa e 8 curvas distintas de altura versus massa para cada componente, com aplicação do Teste de Huber<sup>(53,54)</sup> para rejeição dos dados.

#### **b) De acordo com o modo de preparo das soluções**

Foi feito um estudo comparativo de dois métodos de preparação de soluções para verificar qual seria mais adequado para uma curva analítica. Para contornar problemas de precisão nas medidas de volume nas diluições<sup>(56)</sup>, foi utilizada uma seringa Hamilton de 250,0 microlitros, limitando-se o curso do seu êmbolo de forma a ser medido um único volume para cada tomada de solução e de solvente.

No método A, a bateria de soluções foi preparada adicionando-se volumes de solvente (isooctano) à solução estoque<sup>(57)</sup>. No método B, cada solução era diluída a partir da solução anterior, ou seja, por diluição sucessiva. Algumas soluções intermediárias desta curva foram obtidas pela adição de volumes iguais das soluções anterior e posterior a ela. Assim sendo, a diferença básica entre estes dois métodos é que no método B se manteve sempre a proporção de 1:1 entre volume de solução e de solvente, sendo necessárias menos tomadas de volume por solução.

#### **2.4.2. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de cerâmica**

Para as condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração A (ver Tabela 2.2), a linha de maior intensidade de emissão de cloro foi encontrada em 479,5 nm<sup>(55)</sup>. Foi realizado um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma (hélio) e da potência de microondas que fornecessem a maior resposta nesta linha. Feito isto, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

##### **2.4.2.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade**

A linha de maior intensidade de emissão para o cloro foi determinada injetando-se uma solução de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano, contendo cerca de 50 ng de cloro detectado por soluto. As condições cromatográficas de análise para este caso foram idênticas às do item 2.4.1.2, com exceção de:

- gás de alimentação do plasma: hélio a  $910 \text{ ml min}^{-1}$
- ganho do amplificador:  $10^{-8} \text{ A V}^{-1}$
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 4
- potência de microondas fornecida: 100 W

#### **2.4.2.2. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído**

Curvas analíticas para clorobenzeno e meta-diclorobenzeno foram obtidas na linha de emissão de 479,5 nm, diluindo-se a solução estoque utilizada no item 2.4.2.1 pelo método A de preparo de soluções (item 2.4.1.3(b)), mantendo-se as mesmas condições cromatográficas do item 2.4.2.1.

#### **2.4.3. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de cerâmica**

Após o ajuste das condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração A (ver Tabela 2.2), as linhas de maior intensidade de emissão de hidrogênio foram encontradas em 656,3 nm e 486,1 nm. Realizou-se um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma e da potência de microondas que fornecesse a maior resposta nesta linha, e em seguida pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

##### **2.4.3.1. Determinação das linhas de maior intensidade**

De acordo com a literatura, as linhas de emissão deste elemento são 656,3 nm e 486,1 nm<sup>(55)</sup>. Em regiões próximas destes dois valores foi estudado



o comportamento da resposta para hidrogênio, com uma solução de isooctano e tetracloreto de carbono em acetona, nas seguintes condições cromatográficas:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 80° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 86° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de split=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio a 910 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-8</sup> A V<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 2
- potência de microondas fornecida: 100 W

#### **2.4.3.2. Estudo da influência da potência de microondas e da vazão de hélio de alimentação do plasma nas linhas de emissão de hidrogênio**

Para se determinarem as condições de trabalho ideais, foram escolhidos três valores de potência de microondas (60, 80 e 100 W) assim como uma faixa de valores de vazão de alimentação (entre 133 e 1058 ml min<sup>-1</sup>), valores estes escolhidos levando-se em conta o valor da potência refletida pela cavidade ressonante, pois esta última está diretamente relacionada à estabilidade do plasma e à vida útil da cela de detecção. Este estudo foi feito para as duas linhas mais intensas, 486,1 nm e 656,3 nm, utilizando a mesma solução de isooctano em acetona e as mesmas condições cromatográficas do item 2.4.3.1.

### **2.4.3.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído**

Foram construídas curvas analíticas para isooctano em cada linha de emissão (656,3 e 486,1 nm), diluindo-se a solução estoque utilizada no item 2.4.3.1 pelo método A de preparo de soluções já discutido anteriormente, mantendo-se as condições cromatográficas do referido item.

### **2.4.4. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de quartzo**

Foi estabelecido que, após ajuste das condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração B (ver Tabela 2.2), a linha de maior intensidade de emissão do carbono é a de 247,9 nm. Foi realizado um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma que fornecesse a maior resposta nesta linha. Feito isto, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

#### **2.4.4.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade**

A linha de maior intensidade de emissão para carbono foi determinada injetando-se uma solução de clorobenzeno em isooctano, contendo cerca de 200 ng de cloro detectado por soluto. As condições cromatográficas de análise para este caso foram:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 70° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 79° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de divisão=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), vazão a 44 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-8</sup> A V<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 8
- potência de microondas fornecida: 50 W

#### **2.4.4.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação**

Nesta etapa foi utilizada a mesma solução do item anterior contendo aproximadamente 200 ng de carbono detectado em clorobenzeno em isooctano, que foi injetada para cada valor de vazão de hélio escolhido. As condições cromatográficas de análise foram as mesmas do item 2.4.4.1 acima, com exceção da potência de microondas incidente, que foi aumentada para 68 W para melhora da razão sinal/ruído, e do comprimento de onda (agora fixo em 247,9 nm). Nos estudos foram utilizadas vazões de 44 a 167 ml min<sup>-1</sup>.

#### **2.4.4.3. Construção das curvas analíticas**

Foram construídas curvas analíticas com soluções de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano. A bateria de soluções para esta curva foi preparada pela adição de volumes fixos de solvente (isooctano) à solução estoque, com seringa de 250,0 microlitros. As condições de análise cromatográfica foram:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 70° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 89° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de divisão=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), vazão a 68 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-8</sup> A V<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 4
- potência de microondas fornecida: 68 W
- comprimento de onda: 247,9 nm

#### **2.4.5. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de quartzo**

Para as condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração B (ver Tabela 2.2), a linha de maior intensidade de emissão de cloro foi encontrada em 479,5 nm<sup>(55)</sup>. Foram realizados ensaios para estabelecer a vazão ótima do gás de alimentação do plasma (hélio) que fornecesse a maior resposta nesta linha. Em seguida, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

##### **2.4.5.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade**

A linha de maior intensidade de emissão para cloro foi determinada injetando-se uma solução de clorobenzeno em isooctano com 200 ng de cloro detectado por soluto. As condições cromatográficas de análise foram:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 70° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 79° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de divisão=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), vazão a 243 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-8</sup> A V<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 4
- potência de microondas fornecida: 68 W

#### **2.4.5.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação**

Nesta etapa foi utilizada a mesma solução do item 3.5.1, que foi injetada para cada valor de vazão de hélio escolhido. As condições cromatográficas de análise foram as mesmas do 3.5.1, com exceção do comprimento de onda (agora fixo em 479,5 nm); utilizaram-se vazões de He na faixa de 44 a 336 ml min<sup>-1</sup>.

#### **2.4.5.3. Construção das curvas analíticas**

Foram construídas curvas analíticas com soluções de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano. A bateria de soluções para esta curva foi preparada pela adição de volumes fixos de isooctano à solução estoque, com seringa de 250,0 microlitros. As condições da análise cromatográfica foram idênticas às do item 2.4.5.1, com exceção de:

- temperaturas: coluna - Programação: inicial - 70° C
  - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
  - final - 89° C

- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), vazão a 68 ml min<sup>-1</sup>
- comprimento de onda: 479,5 nm

#### **2.4.6. Estudos na linha de emissão de hidrogênio usando cela de quartzo**

Foi estabelecido que, após ajuste das condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração B (ver Tabela 2.2), as linhas de maior intensidade de emissão de hidrogênio foram encontradas em 656,3 nm e 486,1 nm. Foi realizado um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma e da potência de microondas que fornecesse a maior resposta nesta linha; em seguida pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

##### **2.4.6.1. Determinação das linhas de maior intensidade**

De acordo com a literatura, as linhas de emissão deste elemento são 656,3 nm e 486,1 nm<sup>(55)</sup>. Em regiões próximas destes dois valores foi estudado o comportamento da resposta para o hidrogênio, utilizando uma solução de isooctano e tetracloreto de carbono em acetona, nas seguintes condições cromatográficas:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 80° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 86° C
- gás de arraste: hélio (grau 4) a 0,7 ml/min; razão de split=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio a 68 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador: 10<sup>-7</sup> e 10<sup>-8</sup> A V<sup>-1</sup>

- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 1 e 2
- potência de microondas fornecida: 68 W

#### **2.4.6.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação**

Para se estudar o efeito da vazão do gás de alimentação na resposta, foram escolhidos valores de vazão entre 44 e 446 ml min<sup>-1</sup>. Isto foi feito para as duas linhas mais intensas, 656,3 nm e 486,1 nm, utilizando a mesma solução de isooctano e tetracloreto de carbono em acetona do item 2.4.6.1.

#### **2.4.6.3. Construção de curvas analíticas nas duas linhas de emissão**

Duas curvas analíticas de área versus massa e duas curvas de altura versus massa foram obtidas para isooctano nas duas linhas de emissão mais intensas (656,3 nm e 486,1 nm), diluindo-se a solução estoque utilizada no item 3.6.1 pelo método A de preparo de soluções já discutido no item 3.1.3(b).

#### **2.4.7. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a TFCD com cela de cerâmica**

Para o sistema de configuração C (ver Tabela 2.2), após ajuste das condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema, foi realizado um estudo da vazão ótima do gás de alimentação do plasma que fornecesse a maior resposta nesta linha; em seguida, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

### 2.4.7.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta

Nesta etapa, foi utilizada uma solução contendo aproximadamente 200 ng de carbono detectado em clorobenzeno em isooctano, que foi injetada para cada valor de vazão de hélio escolhido. De acordo com estudos prévios, a vazão ideal para o hélio para alimentação externa foi fixada em  $1 \text{ L min}^{-1}$  e as demais condições cromatográficas de análise foram:

- temperaturas: injetor -  $250^\circ \text{ C}$ 
  - coluna - Programação: inicial -  $70^\circ \text{ C}$ 
    - taxa -  $2^\circ \text{ C/min}$
    - final -  $79^\circ \text{ C}$
- gás de arraste: hélio (grau 5,0) a  $0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ; razão de divisão=1:100
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), vazão 44 a  $336 \text{ ml min}^{-1}$
- ganho do amplificador:  $10^{-8} \text{ A V}^{-1}$
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 4
- potência de microondas fornecida: 68 W
- comprimento de onda fixo em 247,9 nm.

### 2.4.7.2. Construção das curvas analíticas

Foram construídas curvas analíticas com soluções de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano. A bateria de soluções para esta curva foi preparada pela adição de volumes fixos de solvente à solução estoque, com seringa de 250,0 microlitros. As condições da análise cromatográfica foram idênticas às do item 2.4.7.1, com exceção de:



- temperaturas: coluna - Programação: inicial - 70° C
  - taxa - 2° C/min
  - final - 89° C
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), 68 ml min<sup>-1</sup>
- gás de fluxo tangencial (alimentação da tocha): 1000 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 8

#### **2.4.8. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica**

Determinadas as condições de alinhamento óptico e de sintonia do sistema de configuração C (ver Tabela 2.2), foram realizados ensaios para estabelecer a vazão ótima do gás de alimentação que fornecesse a maior resposta nesta linha. Feito isto, pôde-se construir curvas analíticas e verificar sua linearidade.

##### **2.4.8.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta**

Nesta etapa, foi utilizada uma solução com aproximadamente 200 ng de cloro detectado em clorobenzeno em isooctano, que foi injetada para cada valor de vazão de hélio escolhido. As condições cromatográficas de análise foram:

- temperaturas: injetor - 250° C
  - coluna - Programação: inicial - 70° C
    - taxa - 2° C min<sup>-1</sup>
    - final - 79° C
- gás de arraste: hélio (grau 5,0) a 0,7 ml min<sup>-1</sup>; razão de divisão=1:100
- gás de suporte do plasma: hélio (grau 5,0), vazão 44 a 336 ml min<sup>-1</sup>
- gás de fluxo tangencial (alimentação externa da tocha): 1000 ml min<sup>-1</sup>

- ganho do amplificador:  $10^{-8} \text{ A V}^{-1}$
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 2
- potência de microondas fornecida: 68 W
- comprimento de onda fixo em 479,5 nm

#### **2.4.8.2. Construção das curvas analíticas**

Foram construídas curvas analíticas com soluções de clorobenzeno, meta-diclorobenzeno e n-decano em isooctano. A bateria de soluções para esta curva foi preparada pela adição de volumes fixos de solvente (isooctano) à solução estoque, com seringa de 250,0 microlitros. As condições da análise cromatográfica foram idênticas às do item 2.4.8.1, com exceção de:

- temperaturas: coluna - Programação: inicial - 70° C  
taxa - 2° C min<sup>-1</sup>  
final - 89° C
- gás de alimentação do plasma: hélio (grau 5,0), 68 ml min<sup>-1</sup>
- ganho do amplificador operacional interno do ADC: 4

#### **2.4.9. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica**

##### **2.4.9.1. Construção das curvas analíticas**

Até agora, os estudos tinham sido realizados utilizando uma lente biconvexa de distância focal  $f = 15 \text{ cm}$ . Para efeito de comparação com o item 2.4.7.2 onde se utilizou a TFCD com lente biconvexa, nos estudos a seguir foi utilizada a configuração D para o sistema (ver Tabela 2.2), que consiste no uso da TFCD com lente cilíndrica, mantendo-se as demais condições de trabalho

iguais. Assim, foram construídas curvas analíticas diluindo-se da mesma maneira a solução estoque do item 2.4.7.2 contendo BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano em isooctano. As condições da análise cromatográfica foram idênticas às do item 2.4.7.2.

## **2.4.10. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica**

### **2.4.10.1. Construção das curvas analíticas**

Para efeito de comparação com o item 2.4.8.2 onde se utilizou a TFCD com lente biconvexa, nestes estudos utilizou-se uma lente cilíndrica para avaliar seu efeito sobre a sensibilidade nesta linha de emissão. Foi utilizado o sistema de configuração D (ver Tabela 2.2), que consiste do uso da TFCD com lente cilíndrica, mantendo-se as demais condições de trabalho iguais. Assim, foram construídas curvas analíticas diluindo-se da mesma maneira a solução estoque do item 2.4.8.1 contendo BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano em isooctano. As condições da análise cromatográfica foram idênticas às do item 2.4.8.2, com exceção do ganho do amplificador operacional interno do ADC, que foi mantido em 8.

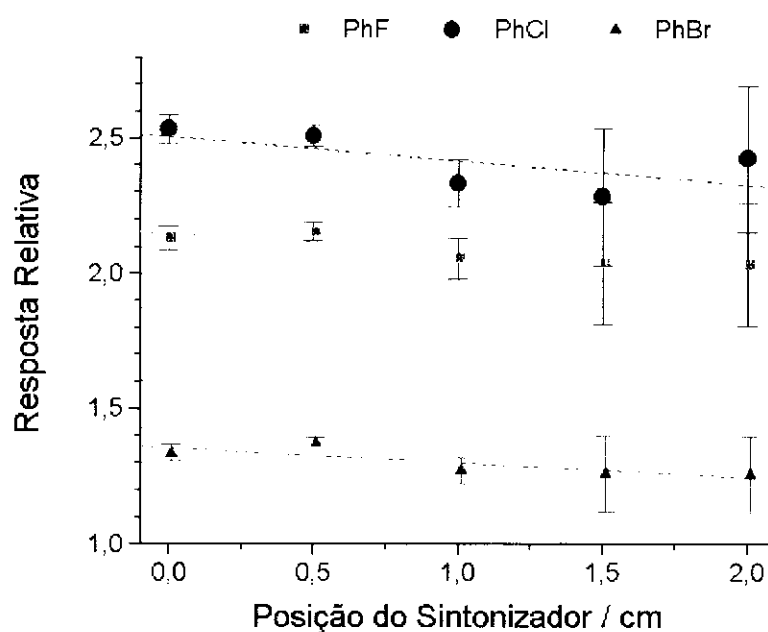
## **CAPÍTULO 3**

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de cerâmica

##### 3.1.1. Estudo da influência da sintonia na resposta para a linha de carbono

As razões de resposta relativas variaram com a posição do elemento sintonizador da cavidade conforme mostrado na Figura 3.1. As respostas dos compostos halogenados em relação ao n-nonano foram calculadas dividindo-se a Razão de Resposta para os analitos halogenados (razão entre área e massa) pela Razão de Resposta para n-nonano (conforme já descrito no item 2.4.1.1).



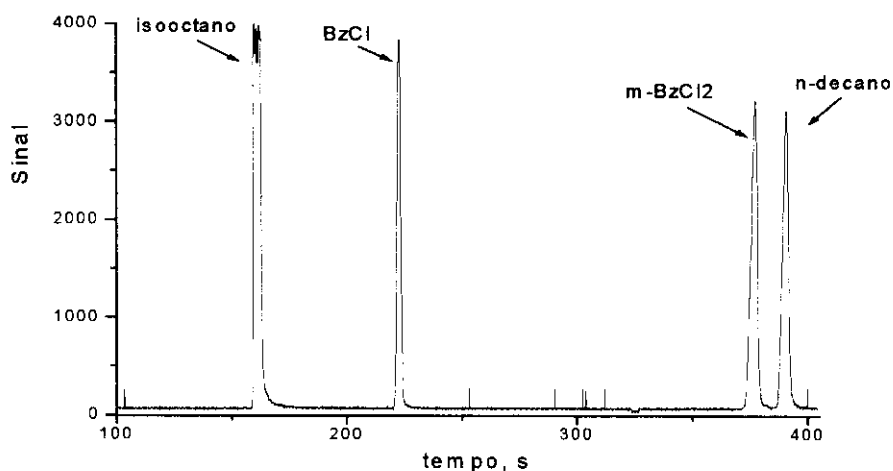
**Figura 3.1<sup>1</sup>** - Razões de Respostas Relativas ao n-nonano dos hidrocarbonetos halogenados (50 ng C), em função da posição do sintonizador a 247,9 nm.

<sup>1</sup> **NOTA:** em todos os gráficos deste capítulo, o uso de linha tracejada ou pontilhada não indica monitoração contínua ou ajuste de função, sendo mera representação dos resultados obtidos ponto a ponto.

Conforme visto na Figura 3.1 as respostas relativas oscilam pouco com a posição do elemento sintonizador da cavidade, o que indica boa estabilidade do sistema. Também se observa que há diferenças de resposta em relação aos três halogenados, o que não é surpreendente, pois de acordo com as condições operacionais dos sistemas CG-PIM pode existir dependência entre a resposta na linha de emissão de carbono e a estrutura do composto cromatografado<sup>(22,58)</sup>.

### 3.1.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do hélio de alimentação

A variação da resposta do CG-PIM com a vazão de hélio foi estudada na linha do carbono conforme descrito no item 2.4.1.2. A Figura 3.2 mostra um dos cromatogramas típicos desta análise.



**Figura 3.2** - Cromatograma da mistura contendo 50 ng de carbono por analito detectado a 247,9 nm usando cela de detecção de cerâmica: vazão de hélio igual a 216 ml/min, ganho =  $10^{-6}$  A  $V^{-1}$  no módulo de amplificação da fotomultiplicadora e ganho = 8 no amplificador operacional interno do ADC.

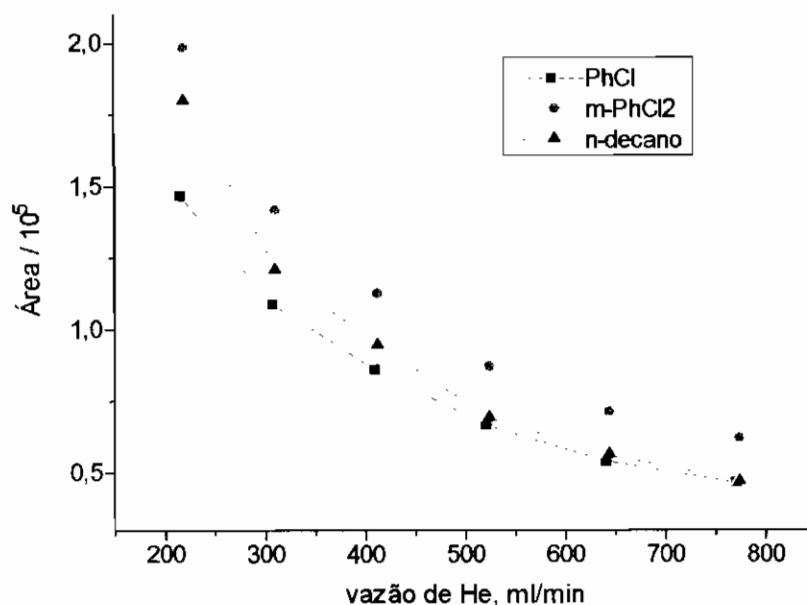
Na Tabela 3.1 estão os resultados obtidos para as diferentes vazões de hélio de alimentação do plasma.

**Tabela 3.1** - Valores de área<sup>a</sup> estabelecidos para BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano no estudo da influência da vazão de hélio na resposta a 247,9 nm usando cela de cerâmica.

vazão (mlmin <sup>-1</sup> )	BzCl			m-BzCl <sub>2</sub>			n-Decano		
	Área	s	sr (%)	Área	s	sr (%)	Área	s	sr (%)
216	147	3058	2	198	1887	1	180	2533	1
308	109	1939	2	142	9856	7	121	6271	5
410	86	2118	2	113	3825	3	94	2033	2
521	67	1434	2	87	1637	2	69	394	1
641	54	1482	3	71	1440	2	56	517	1
771	46	1865	4	62	4097	7	47	2721	6

<sup>a</sup> Área = contagem (unidade arbitrária); s = desvio padrão da triplicata; sr = desvio padrão relativo percentual.

A melhor vazão de trabalho na faixa estudada está próxima de 200 ml/min, como pode ser visto na Figura 3.3 (a linha de gases do sistema não permitia o uso de valores menores). Como a resposta é inversamente proporcional à vazão de hélio de alimentação, o maior tempo de residência da amostra no plasma deve ser responsável pelo aumento da resposta na linha do carbono.

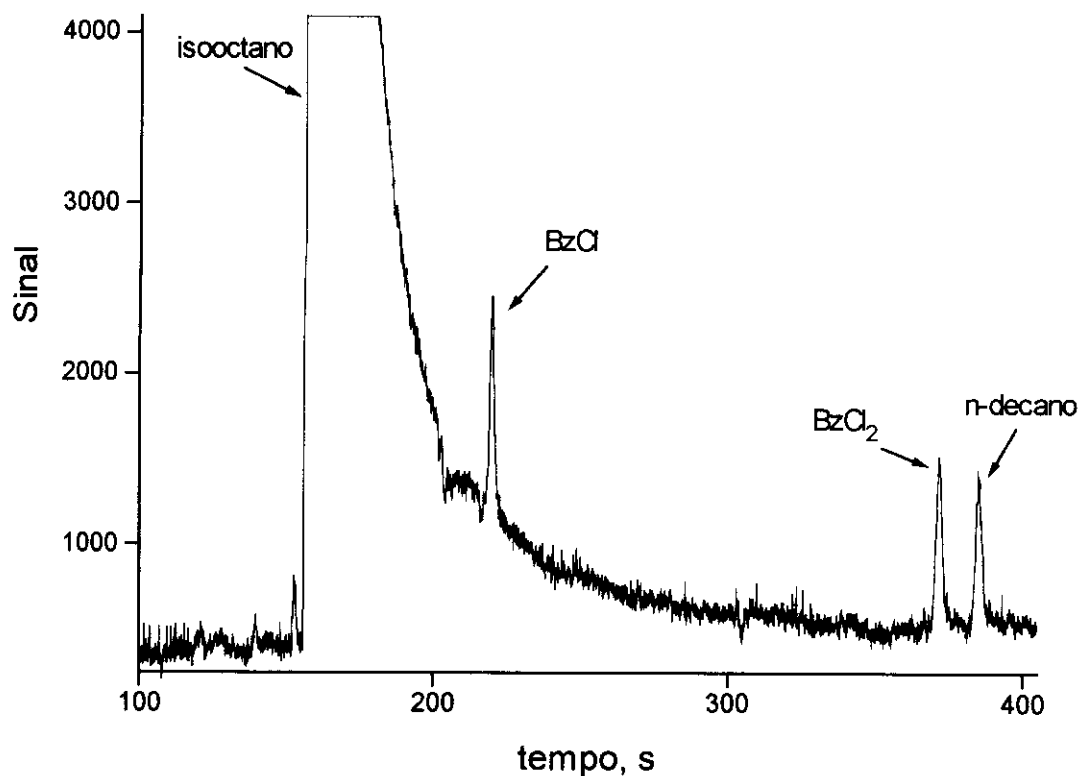


**Figura 3.3** - Influência da vazão de hélio na resposta para BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando cela de cerâmica.

### 3.1.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas

#### a) De acordo com tipos de filtragem de ruído

Foi feito um estudo da influência dos filtros digitais de ruído na análise de áreas e alturas de picos cromatográficos de curvas analíticas. Como se trabalhou com concentrações baixas (próximas ao limite de detecção para carbono), foi necessário utilizar um ganho muito alto no módulo de amplificação; nestas condições, o nível de ruído dificulta a determinação do início e fim dos picos. Além disso, o pico do clorobenzeno elui sobre a cauda do isooctano. Um exemplo disto pode ser observado na Figura 3.4.



**Figura 3.4** - Cromatograma correspondente à solução contendo cerca de 50 ng de carbono por soluto a 247,9 nm, usando cela de cerâmica: ganho do amplificador =  $10^{-9}$  A  $V^{-1}$  e ganho do amplificador operacional interno do ADC = 2.



Os coeficientes das regressões lineares de todas as curvas (antes e após filtragem de ruído) estão nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 abaixo. Chamou-se de resíduo a razão percentual (em módulo) entre o coeficiente linear e a menor área ou altura da regressão.

**Tabela 3.2** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para clorobenzeno (BzCl) a 247,9 nm usando cela de cerâmica.

tratamento	Área				Altura				
	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	
sem filtro	integração automática	1386,6	-12457,9	0,9700	53,8	33,1	-48,7	0,9966	7,30
	integração manual	1273,4	-3593,7	0,9548	11,2	31,9	-97,7	0,9917	14,32
filtro de médias móveis	7 fatias	1187,9	1075,8	0,9932	4,1	30,7	51,2	0,9970	6,87
	15 fatias	1211,4	1660,7	0,9858	5,9	31,4	-74,8	0,9895	12,44
	25 fatias	1107,1	3772,9	0,9944	14,1	28,8	-77,9	0,9840	12,56
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	1214,2	-4222,4	0,9990	18,5	31,1	-6,6	0,9993	1,03
	15 fatias	1292,9	-4853,2	0,9929	18,1	31,9	9,3	0,9975	1,23
	25 fatias	1199,6	1107,3	0,9938	4,6	32,0	-17,6	0,9981	2,66

**Tabela 3.3** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para meta-diclorobenzeno (m-BzCl<sub>2</sub>) a 247,9 nm usando cela de cerâmica.

tratamento	Área				Altura				
	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	
sem filtro	integração automática	1228,0	3725,7	0,9340	10,4	26,1	15,9	0,9874	2,71
	integração manual	1437,7	365,2	0,9840	1,0	26,7	26,2	0,9912	4,14
filtro de médias móveis	7 fatias	1397,5	-1004,1	0,9976	3,5	26,4	9,0	0,9952	1,53
	15 fatias	1475,3	-1167,9	0,9990	4,0	27,1	-58,4	0,9986	11,54
	25 fatias	1472,7	-3015,5	0,9975	11,3	25,3	-42,7	0,9969	8,93
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	1025,8	6933,7	0,9978	25,4	25,9	1,7	0,9872	0,32
	15 fatias	1427,4	-3323,9	0,9981	12,6	26,4	9,2	0,9959	1,61
	25 fatias	1430,1	1678,6	0,9978	5,2	26,5	3,2	0,9954	0,53

**Tabela 3.4** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para n-decano a 247,9 nm usando cela de cerâmica.

tratamento	Área				Altura				
	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	
sem filtro	integração automática	966,5	1960,2	0,9692	7,2	22,4	-48,3	0,9951	9,87
	integração manual	1049,4	3091,3	0,9716	10,8	19,9	87,3	0,9874	16,21
filtro de médias móveis	7 fatias	1086,7	-1308,0	0,9752	3,8	20,4	49,0	0,9938	9,35
	15 fatias	1016,2	2946,0	0,9901	11,7	20,7	-16,5	0,9907	3,60
	25 fatias	1041,3	920,0	0,9898	3,5	19,7	-6,2	0,9917	1,41
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	1105,6	-3456,7	0,9952	15,5	22,3	-56,8	0,9974	12,15
	15 fatias	741,2	16885,0	0,9449	57,0	21,2	8,0	0,9931	1,84
	25 fatias	1133,2	-2497,6	0,9905	9,9	21,1	-6,0	0,9928	1,23

Pelos dados destas tabelas pode-se concluir que a aplicação de filtros de ruído melhora o coeficiente de correlação da reta de área ou altura versus massa em comparação à definição manual do início, máximo e fim de picos. Para as curvas de altura versus massa, a aplicação de filtros de ruído de Savitsky-Golay se mostrou, na maioria dos casos, mais eficiente que a aplicação dos filtros de média móvel.

Os melhores resultados, em termos do coeficiente de correlação, do coeficiente linear e do valor do resíduo, foram os seguintes:

- para BzCl:

áreas - 7 fatias média móvel e 7 fatias Savitsky-Golay;

alturas - 7 e 15 fatias Savitsky-Golay;

-para m-BzCl<sub>2</sub>:

áreas - 7 e 15 fatias média móvel e 25 fatias Savitsky-Golay;

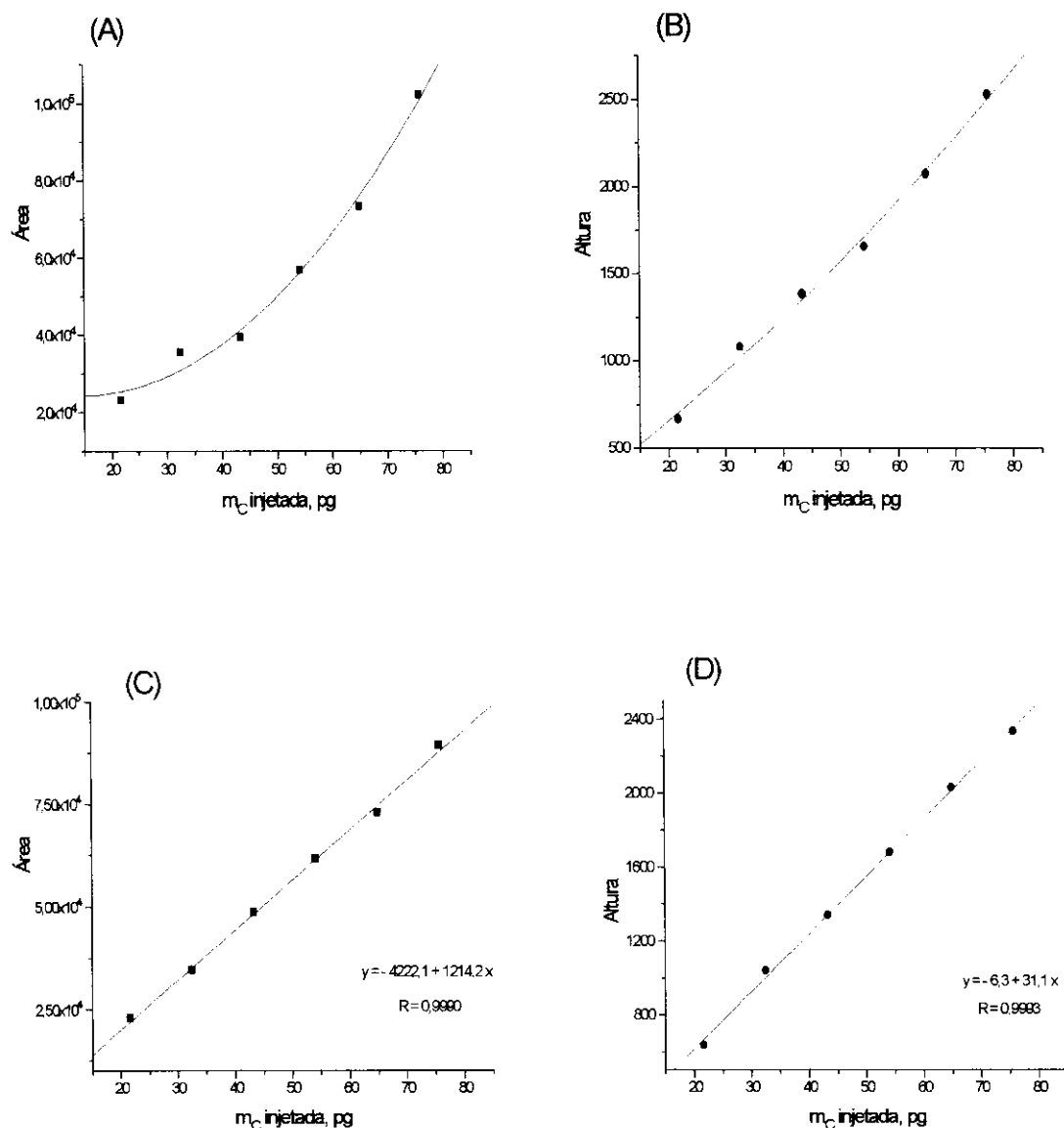
alturas - 7 fatias média móvel e 15 fatias Savitsky-Golay;

- para n-decano:

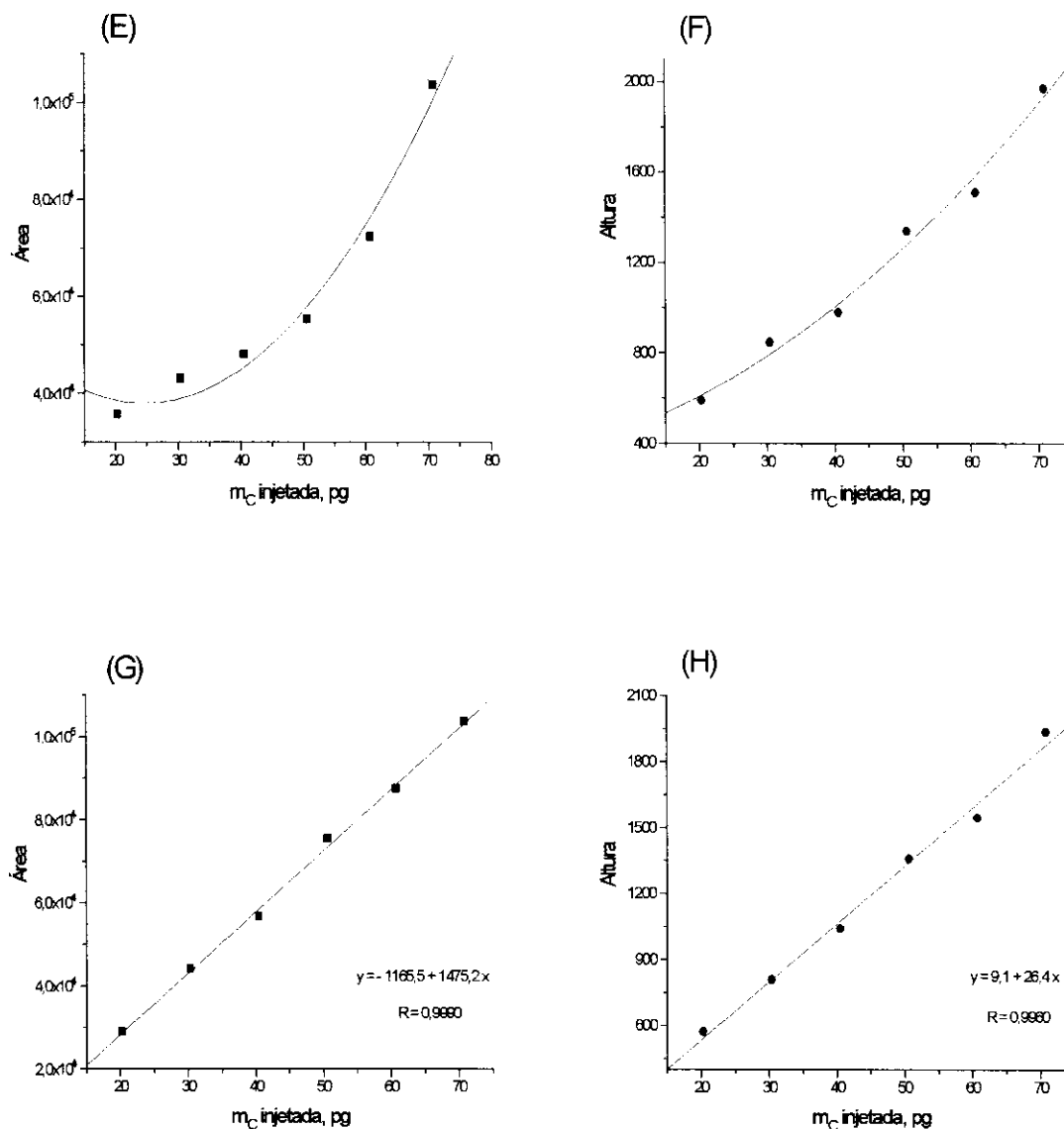
áreas - 25 fatias média móvel e 25 fatias Savitsky-Golay;

alturas - 15 fatias Savitsky-Golay;

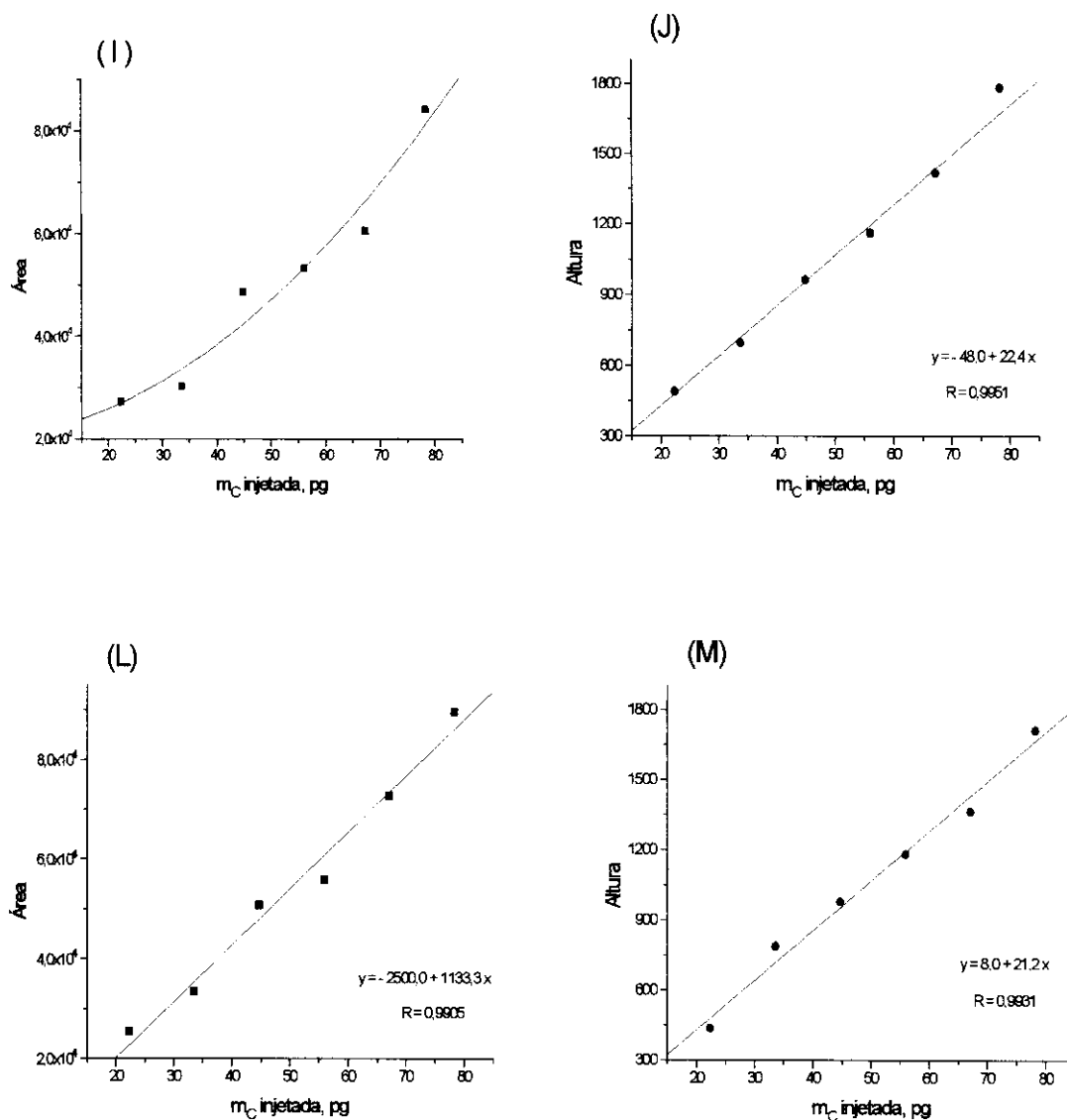
Para indicar o contraste entre o pior ajuste (normalmente sem filtragem) e o melhor ajuste após filtragem são mostradas algumas curvas analíticas para cada componente nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7.



**Figura 3.5** - Curvas analíticas para clorobenzeno (BzCl) a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica: antes da aplicação de filtros de ruído: (A) e (B), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração automática; após a aplicação de filtros de ruído: (C) e (D), áreas e alturas, ambas tratadas com filtragem Savitzky-Golay de 7 fatias.



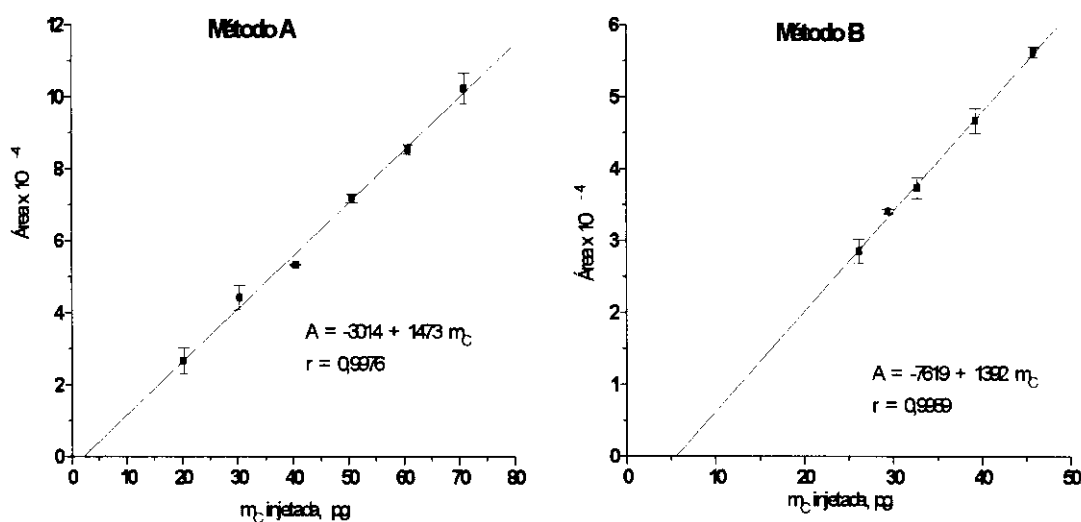
**Figura 3.6** - Curvas analíticas para meta-diclorobenzeno ( $m\text{-BzCl}_2$ ) a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica: antes da aplicação de filtros de ruído, (E) e (F), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração automática; após a aplicação de filtros de ruído, (G) e (H), áreas e alturas, respectivamente, tratadas com filtragem de 15 fatias por Médias Móveis e filtragem de 15 fatias Savitsky-Golay.



**Figura 3.7** - Curvas analíticas para n-decano a 247, 9 nm, usando cela de cerâmica: antes da aplicação de filtros de ruído, (I) e (J), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração automática; após a aplicação de filtros de ruído, (L) e (M), áreas e alturas, respectivamente, tratadas com filtragem de 25 fatias Savitsky-Golay e filtragem de 15 fatias Savitsky-Golay.

### b) De acordo com o modo de preparo das soluções

As curvas analíticas obtidas do estudo comparativo de dois métodos de preparação de soluções são mostradas na Figura 3.8 e na Tabela 3.5, e os dados de suas regressões lineares na Tabela 3.6.



**Figura 3.8** - Curvas analíticas para  $m\text{-BzCl}_2$  a 247,9 nm, usando cela de cerâmica, pelos métodos A e B de preparo das soluções.

**Tabela 3.5** - Dados das curvas analíticas<sup>a</sup> para  $m\text{-BzCl}_2$  com os métodos A e B, obtidos a 247,9 nm com cela de cerâmica.

método A			
mC (pg)	área	s	sr, %
20,25	26737	3589	13
30,38	44270	3315	7
40,50	53388	154	0
50,63	71887	1214	2
60,76	85705	1312	2
70,88	102566	4299	4
método B			
mC (pg)	área	s	sr, %
26,17	28566	1700	6
29,44	34153	355	1
32,71	37453	1464	4
39,26	46827	1774	4
45,80	56326	738	1

<sup>a</sup>Área = contagem (unidade arbitrária); s = desvio padrão da triplicata; sr = desvio padrão relativo percentual.

**Tabela 3.6** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação das curvas para m-BzCl<sub>2</sub> obtidos pelos métodos A e B de preparo de soluções a 247,9 nm, usando cela de cerâmica.

	coef. angular	coef. linear	coef. de correlação
método A	1472,7	-3015,6	0,99755
método B	1392,4	-7618,2	0,99899

Os coeficientes de correlação da Tabela 3.6 não sugerem diferenças significativas de linearidade entre as duas curvas. Assim, como o método B dificulta o preparo de soluções a intervalos de concentração constante, preferiu-se optar pelo método A em todas as determinações seguintes.

## 3.2. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de cerâmica

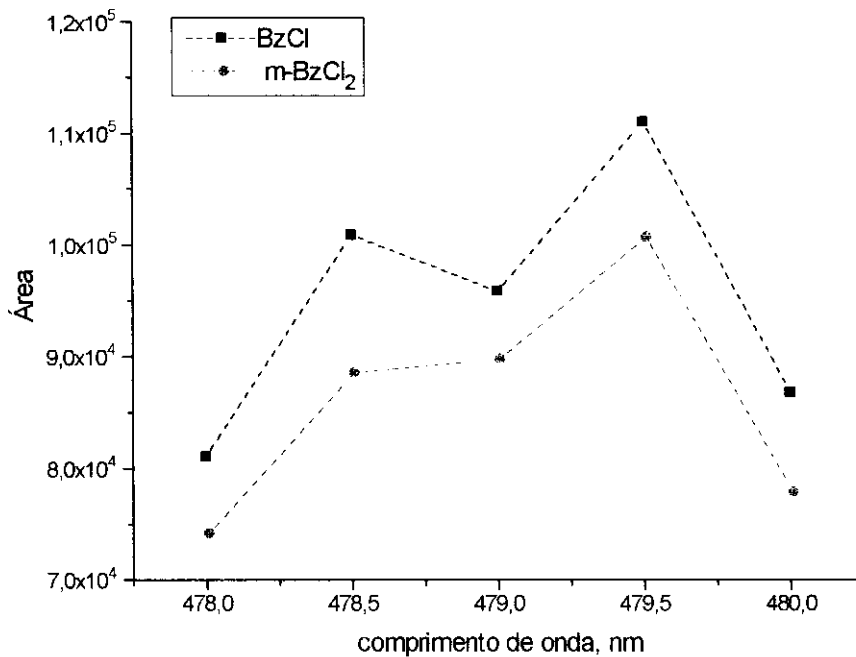
### 3.2.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade

Na Tabela 3.7 e na Figura 3.9 estão os valores de área encontrados para clorobenzeno e meta-diclorobenzeno dentro da faixa de comprimentos de onda monitorados. A maior resposta para cloro foi encontrada a 479,5 nm.

**Tabela 3.7** - Valores de área<sup>a</sup> para BzCl e m-BzCl<sub>2</sub> variando-se o comprimento de onda, obtidos com cela de cerâmica.

comprimento de onda (nm)	BzCl			m-BzCl <sub>2</sub>		
	área	s	sr	área	s	sr
478,0	81078	2096	3	74170	3552	5
478,5	100875	7488	7	88479	4332	5
479,0	95853	1503	2	89754	3094	3
479,5	111038	3709	3	100645	2307	2
480,0	86761	6192	7	77840	4561	6

<sup>a</sup> Área = contagem (unidade arbitrária); s = desvio padrão da triplicata; sr = desvio padrão relativo percentual.

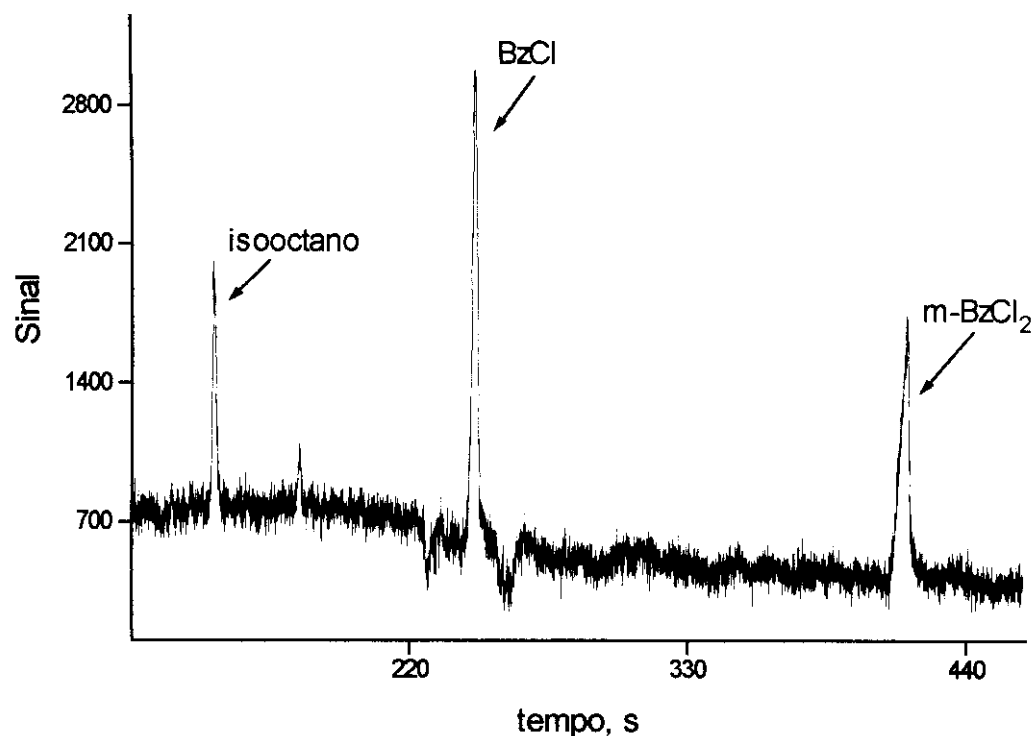


**Figura 3.9** - Comportamento da resposta para clorobenzeno e meta-diclorobenzeno, de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de cerâmica.



### 3.2.2. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído

A Figura 3.10 apresenta um cromatograma ilustrativo da mistura utilizada nestes estudos. Note-se que o pico relativo a n-decano, cuja massa de carbono é 15 vezes maior que a massa de carbono dos outros dois analitos, não aparece, comprovando que a monitoração foi seletiva para cloro nestas condições.



**Figura 3.10** - Cromatograma de uma solução contendo 50 ng de cloro a 479,5 nm usando cela de cerâmica: ganho do amplificador =  $10^{-8}$  A V<sup>-1</sup> e ganho do amplificador operacional interno do ADC = 8.

Os coeficientes das curvas de Área versus massa e de Altura versus massa para clorobenzeno e meta-diclorobenzeno após rejeição com Teste de Huber estão listados nas Tabelas 3.8 e 3.9.

**Tabela 3.8** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para o BzCl a 479,5 nm usando cela de cerâmica

	tratamento	Área				Altura			
		coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %
sem	integração default	2252,8	-10348,5	0,9873	49,4	43,4	128,6	0,9865	26,34
filtro	integração manual	2224,4	-2811,3	0,9900	10,4	43,8	134,1	0,9876	26,53
filtro de Médias Móveis	7 fatias	2201,2	-4878,2	1,0000	25,5	43,5060	104,3833	0,9967	20,43
	15 fatias	2330,1	-3011,5	0,9973	12,9	42,2861	120,7917	0,9978	22,62
	25 fatias	2593,7	-10295,7	0,9993	53,4	39,9206	116,5333	0,9982	23,15
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	2249,2	-8743,9	0,9964	58,7	44,2560	93,9000	0,9920	19,64
	15 fatias	2216,2	-4935,8	0,9994	24,8	43,8596	103,9583	0,9965	20,29
	25 fatias	2417,7	-5643,9	0,9992	26,9	44,4539	108,7417	0,9963	20,97

**Tabela 3.9** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para o m-BzCl2 a 479,5 nm usando cela de cerâmica

	tratamento	Área				Altura			
		coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %	coeficiente angular	coeficiente linear	coef. de correlação	resíduo, %
sem	integração default	2245,8	-27830,9	0,9133	479,8	26,9	-131,7	0,9722	66,95
filtro	integração manual	2087,4	-6259,9	0,9866	32,0	27,9	-32,9	0,9925	16,68
filtro de Médias Móveis	7 fatias	1828,8	-7036,6	0,9922	51,1	25,7	-4,8243	0,9989	2,20
	15 fatias	2268,6	-11844,1	0,9890	89,5	25,9	5,9004	0,9991	2,47
	25 fatias	2392,8	-11362,4	0,9988	93,8	24,0	59,7178	0,9993	20,28
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	2322,0	-15388,2	0,9953	153,5	26,2	-61,5173	0,9986	29,62
	15 fatias	1809,2	-5923,6	0,9933	44,9	26,0	-26,2414	0,9980	12,34
	25 fatias	2221,8	-16288,1	0,9907	228,3	26,7	-21,6170	0,9994	9,48

Os melhores resultados encontrados foram:

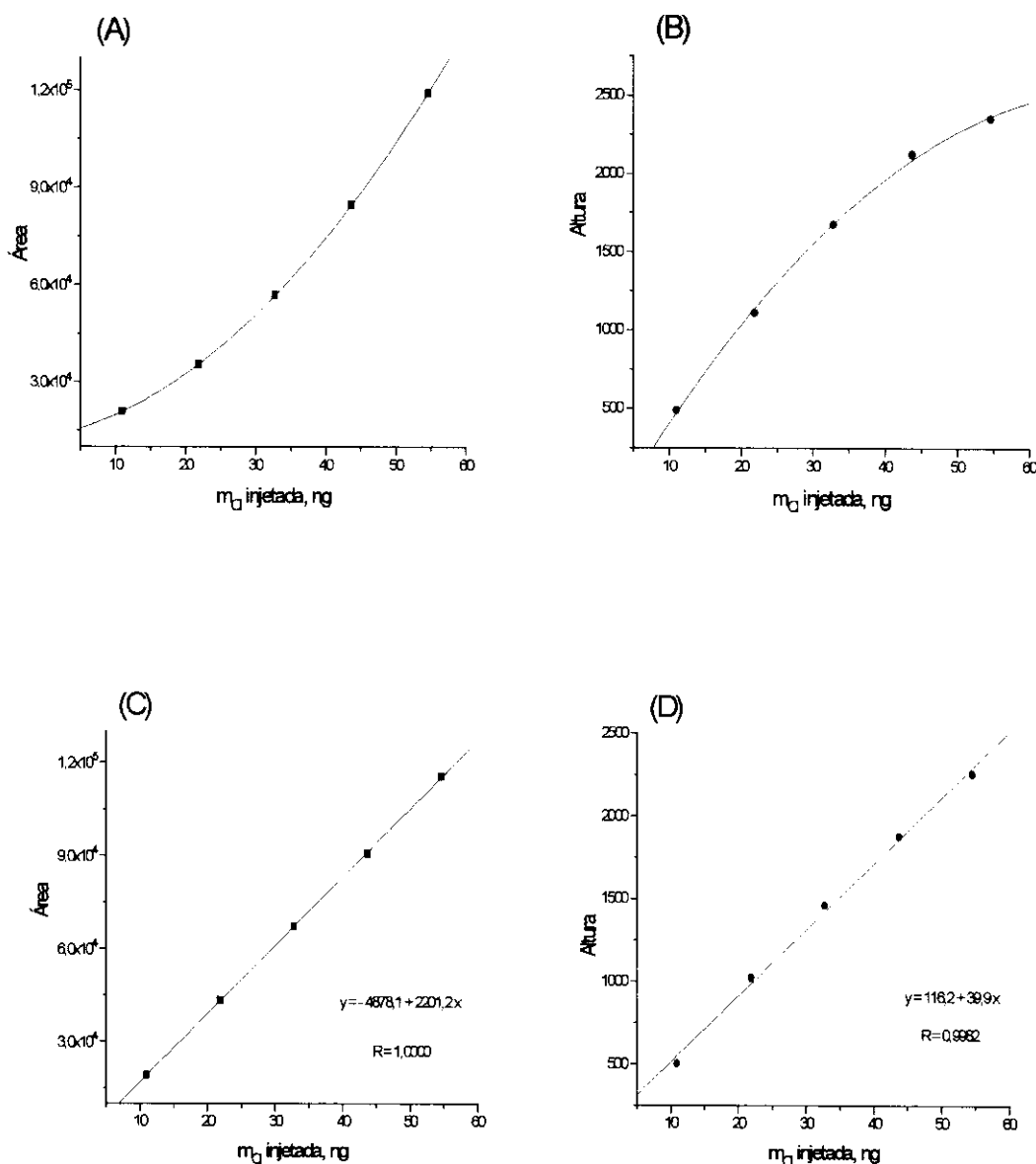
- para BzCl:

- áreas - 7 fatias média móvel (gráfico C) e 15 fatias Savitsky-Golay;
- alturas - 25 fatias média móvel (gráfico D) e 7 fatias Savitsky-Golay ;

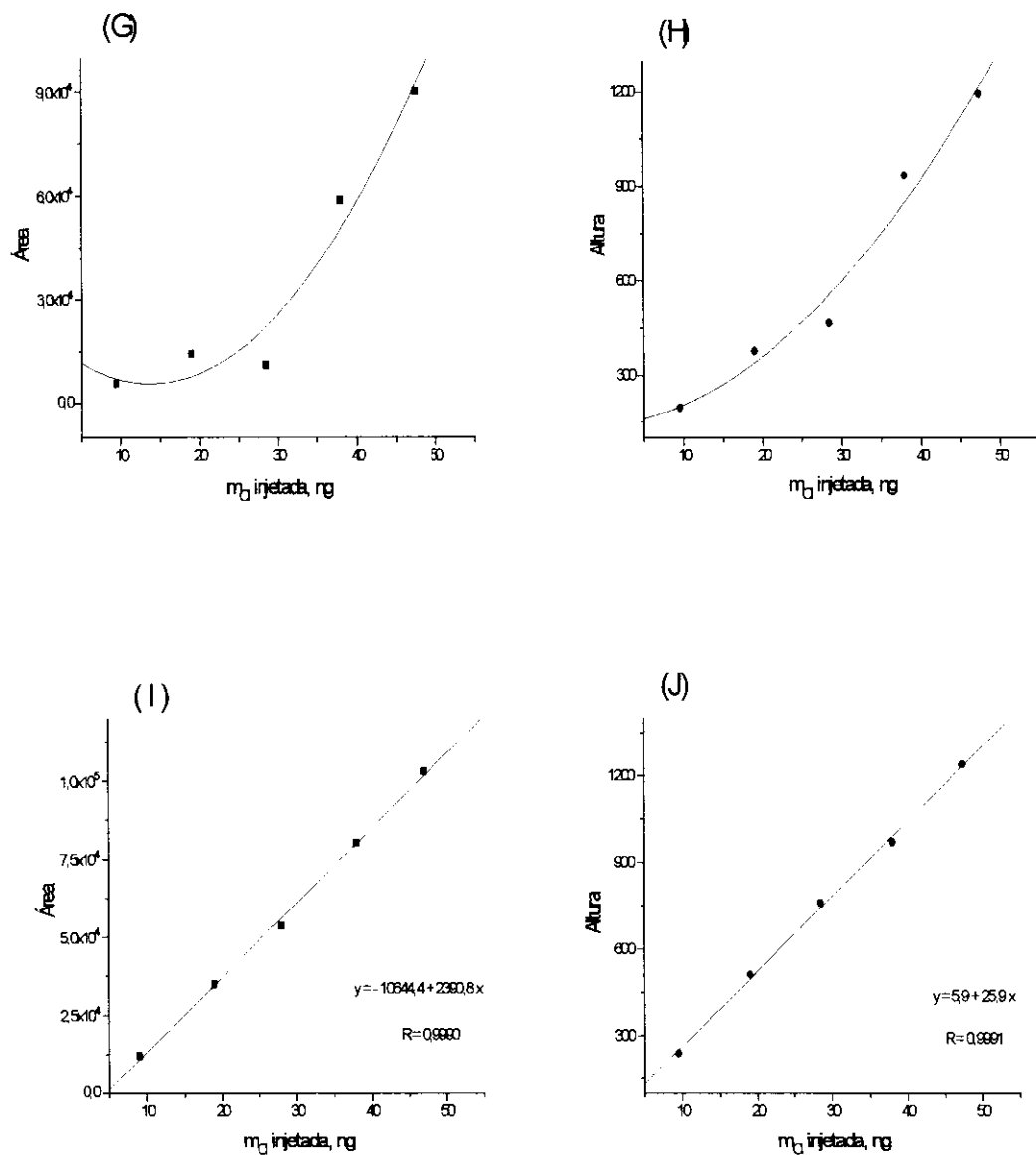
- para m-BzCl2:

- áreas - 25 fatias média móvel (gráfico I) e 15 fatias Savitsky-Golay;
- alturas - 15 fatias média móvel (gráfico J) e 25 fatias Savitsky-Golay;

Para indicar o contraste entre o pior ajuste (normalmente sem filtragem) e o melhor ajuste após filtragem são mostradas algumas curvas analíticas para cada componente nas Figuras 3.11 e 3.12.



**Figura 3.11** - Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando cela de cerâmica: antes da aplicação de filtros de ruído: (A) e (B), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração default; após a aplicação de filtros de ruído: (C) e (D), áreas e alturas, respectivamente tratadas com filtragem de 7 e 25 fatias por Médias Móveis.

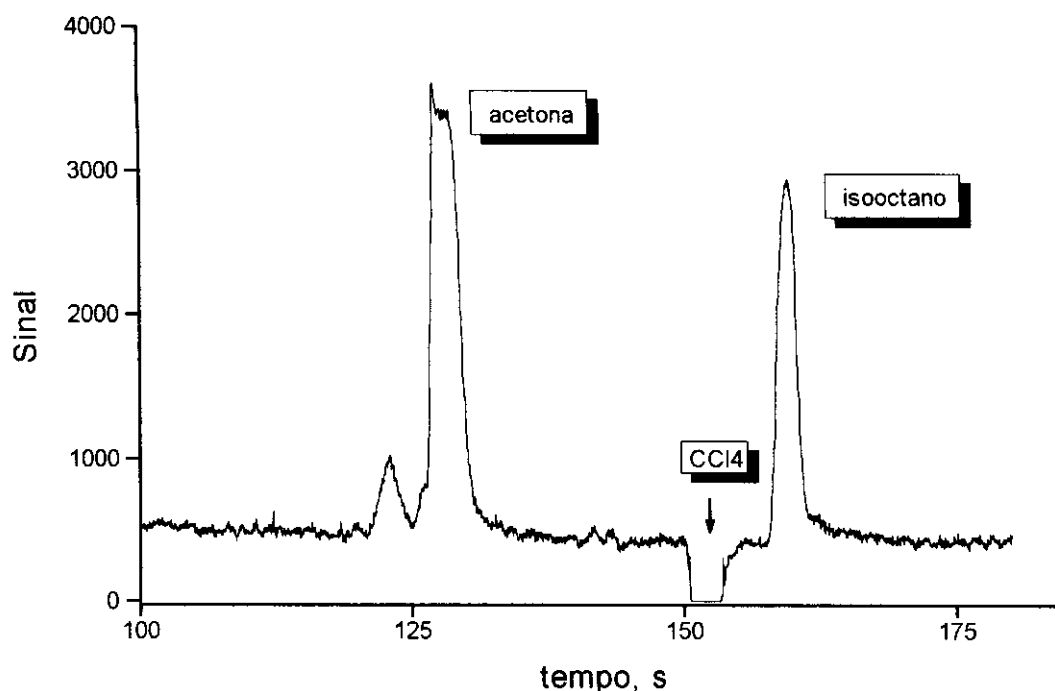


**Figura 3.12** - Curvas analíticas para m-BzCl<sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de cerâmica: antes da aplicação de filtros de ruído: (G) e (H), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração default; após a aplicação de filtros de ruído: (I) e (J), áreas e alturas, respectivamente tratadas com filtragem de 25 e 15 fatias por Médias Móveis.

### 3.3. Estudos na linha de emissão de hidrogênio utilizando cela de cerâmica

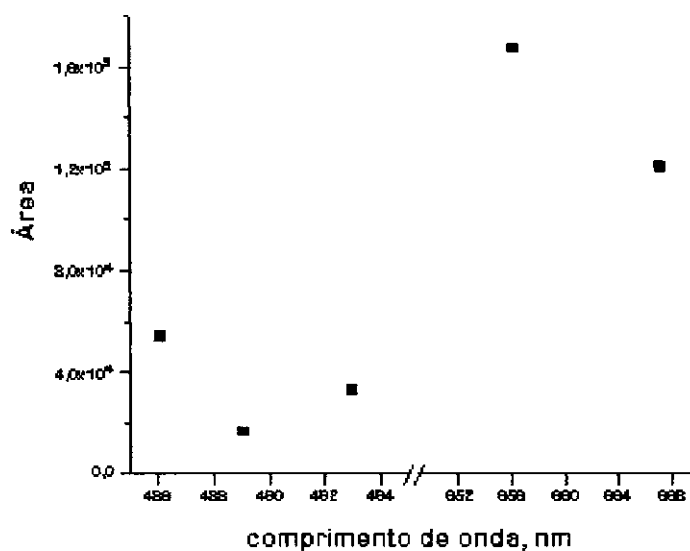
#### 3.3.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade

Um cromatograma ilustrativo da mistura utilizada nestes estudos é mostrado na Figura 3.13. Note-se que o pico relativo a tetracloreto de carbono é negativo; a supressão da linha base poderia ser devida a um resfriamento do plasma quando da passagem do analito, comprovando que a monitoração foi seletiva para hidrogênio.



**Figura 3.13** - Cromatograma da mistura na linha de hidrogênio a 486,1 nm usando cela de cerâmica: ganho do amplificador =  $10^{-8} \text{ A V}^{-1}$  e ganho do amplificador operacional interno do ADC = 2.

No gráfico da Figura 3.14 se verifica que as duas linhas mais intensas para este elemento são 486,1 nm e 656,3 nm. Para valores além dos extremos estudados, foi observado que não há sinal para isooctano (o sinal para hidrogênio cai a zero).



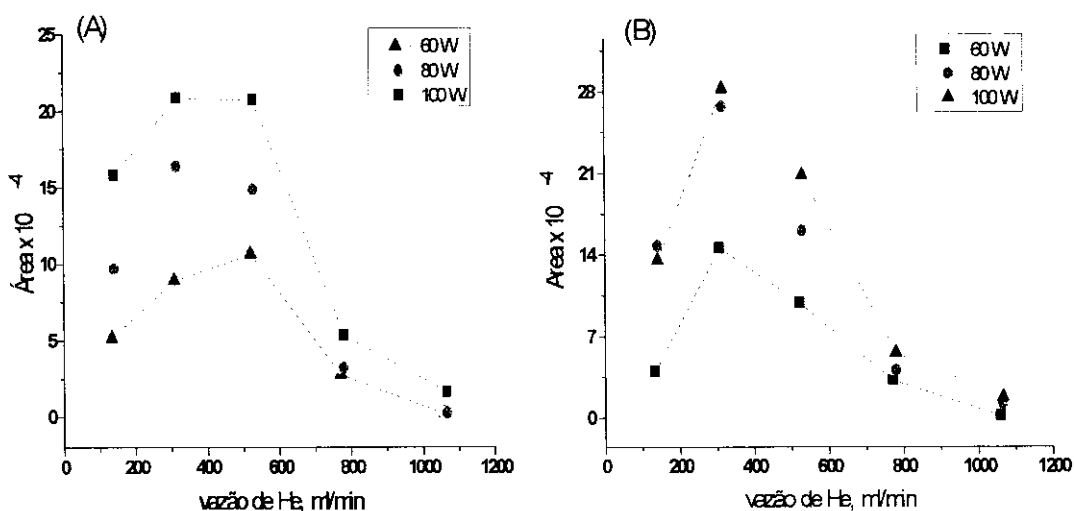
**Figura 3.14** - Comportamento da resposta para isooctano de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de cerâmica.

### 3.3.2. Estudo da influência da potência de microondas e da vazão de hélio de alimentação do plasma nas linhas de emissão de hidrogênio

Os valores de áreas dos picos de isooctano obtidos nestas determinações se encontram na Tabela 3.10, e os respectivos gráficos são mostrados na Figura 3.15.

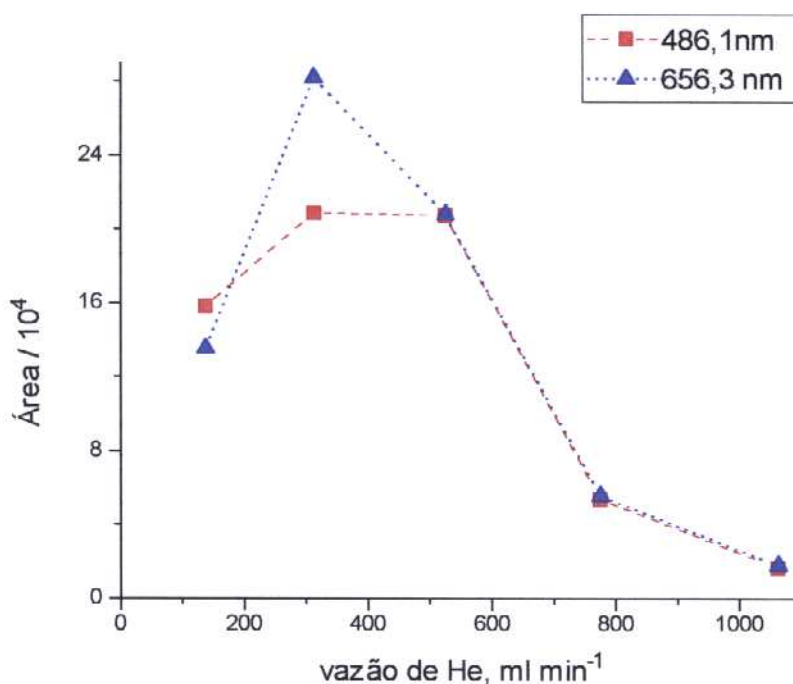
**Tabela 3.10** - Valores de área para isooctano nos comprimentos de onda mais intensos a diferentes valores de vazão de He de alimentação e de potência de microondas, usando cela de cerâmica.

vazão (ml min <sup>-1</sup> )	Áreas 486,1 nm			Áreas 656,3 nm		
	60 W	80 W	100 W	60 W	80 W	100 W
133	51552	96812	158104	40050	147580	135290
308	89267	163751	208446	145972	266910	281946
521	106485	148777	207096	98814	160284	207602
771	27521	31974	53490	32488	40980	55320
1058	2130	2452	16364	1980	11654	17724



**Figura 3.15** - Comportamento da resposta do isooctano nas duas linhas de emissão a diferentes vazões de hélio e três valores de potência, (60, 80, 100 W) com cela de detecção de cerâmica: a 486,1 nm (A) e a 656,3 nm (B).

Na Figura 3.15 se percebe que, para as duas linhas de emissão, a maior resposta ocorre a 100 W, com vazões próximas a 300 ml min<sup>-1</sup>. O gráfico da Figura 3.16 mostra o comportamento da resposta nas duas linhas a diferentes vazões com a potência fixa em 100W.



**Figura 3.16** - Gráfico de área de isooctano versus vazão de hélio a 100 W, nas duas linhas de emissão de hidrogênio usando cela de cerâmica.

### 3.3.3. Estudo do comportamento de curvas analíticas de acordo com tipos de filtragem de ruído

Os coeficientes das curvas analíticas encontram-se nas Tabelas 3.11 e 3.12, onde se pode observar que a resposta não é linear para a linha de hidrogênio, o que coincide com estudos anteriores<sup>(21,34,59,60)</sup> e que, de maneira geral, o uso de filtros de ruído melhora a qualidade do ajuste de segundo grau.

Na Tabela 3.11, o uso de filtro de médias móveis de 15 fatias para áreas é a melhor opção, pois se observa um compromisso entre melhor intercepto e melhor coeficiente de correlação (maior ainda que para 25 fatias do mesmo filtro). Para alturas, a curva que apresenta melhor compromisso entre intercepto e coeficiente de correlação é a que foi filtrada por médias móveis de 25 fatias.



De acordo com a Tabela 3.12, o melhor resultado encontrado para curvas de área versus massa se observa para filtragem por médias móveis de 7 fatias, sendo que para alturas o filtro mais adequado seria o de Savitsky-Golay de 25 fatias. Isto indica mais uma vez que as condições de filtragem ideais não são necessariamente as mesmas para área e altura.

**Tabela 3.11** - Coeficientes das curvas analíticas para isooctano a 656,3 nm usando cela de cerâmica.

tratamento	Área				Altura				
	C	B	A	coef. de correlação	C	B	A	coef. de correlação	
sem filtro	integração default	254,2	22040,5	-896,6	0,9875	561,6	757,4	-48,5	0,9861
	integração manual	13816,0	16448,0	-533,9	0,9878	619,4	727,4	-44,9	0,9944
filtro de Médias Móveis	7 fatias	4464,6	21107,6	-1087,8	0,9927	733,6	632,7	-34,9	0,9853
	15 fatias	-767,0	20728,4	-877,2	0,9984	368,8	712,6	-40,3	0,9946
	25 fatias	-6335,8	25002,1	-1285,5	0,9987	128,8	709,2	-39,7	0,9960
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	-886,1	21453,9	-960,2	0,9955	125,5	710,2	-39,8	0,9961
	15 fatias	-3463,8	23265,4	-1116,7	0,9949	638,6	685,5	-38,8	0,9889
	25 fatias	8439,6	18463,6	-799,1	0,9936	521,4	732,1	-43,6	0,9923

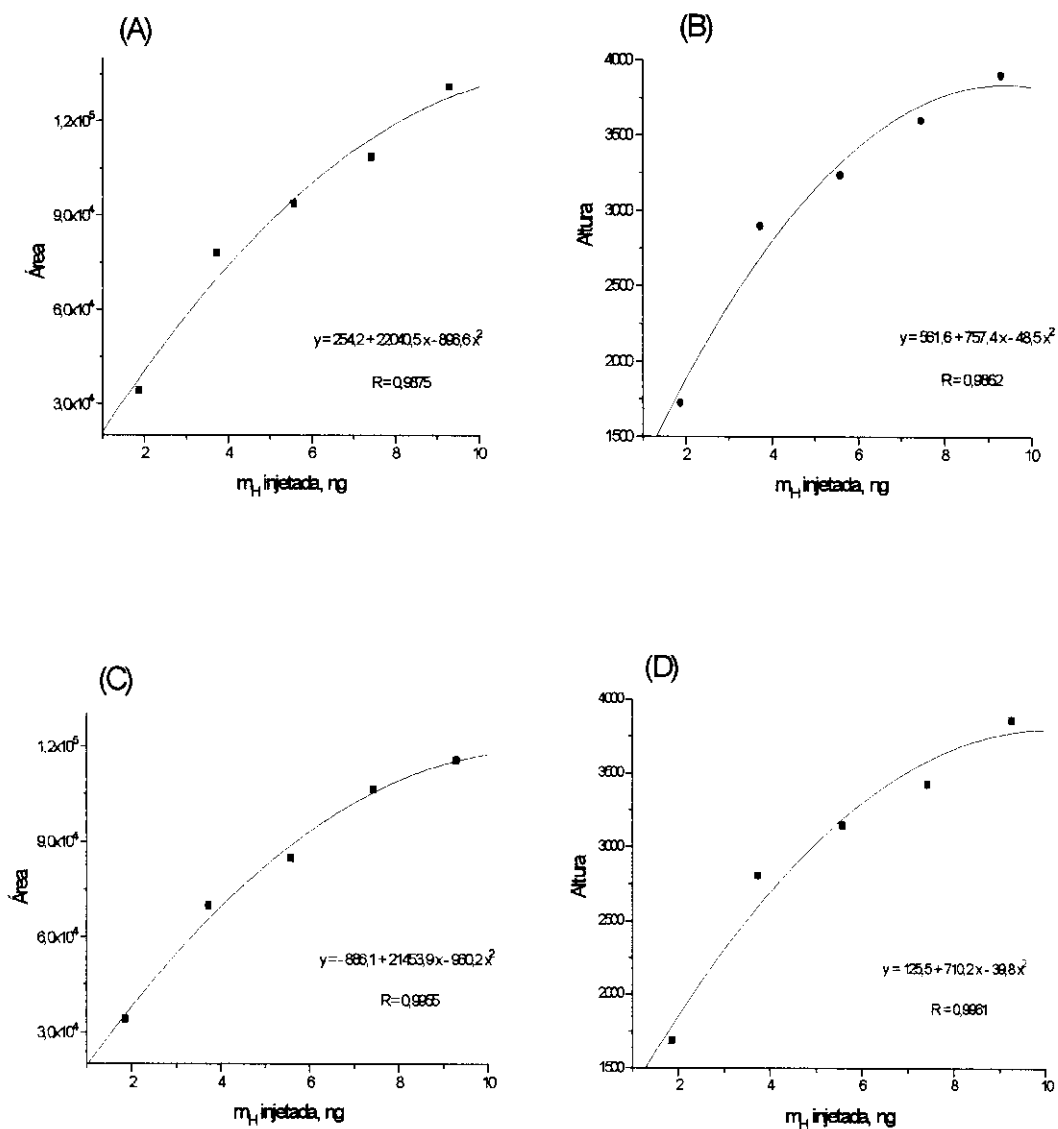
Curvas com ajuste de segundo grau, com equação do tipo: Sinal =  $A(m)^2 + B(m) + C$  onde A, B e C são coeficientes e m corresponde à massa de hidrogênio detectada.

**Tabela 3.12** - Coeficientes das curvas analíticas para isooctano a 486,1 nm usando cela de cerâmica.

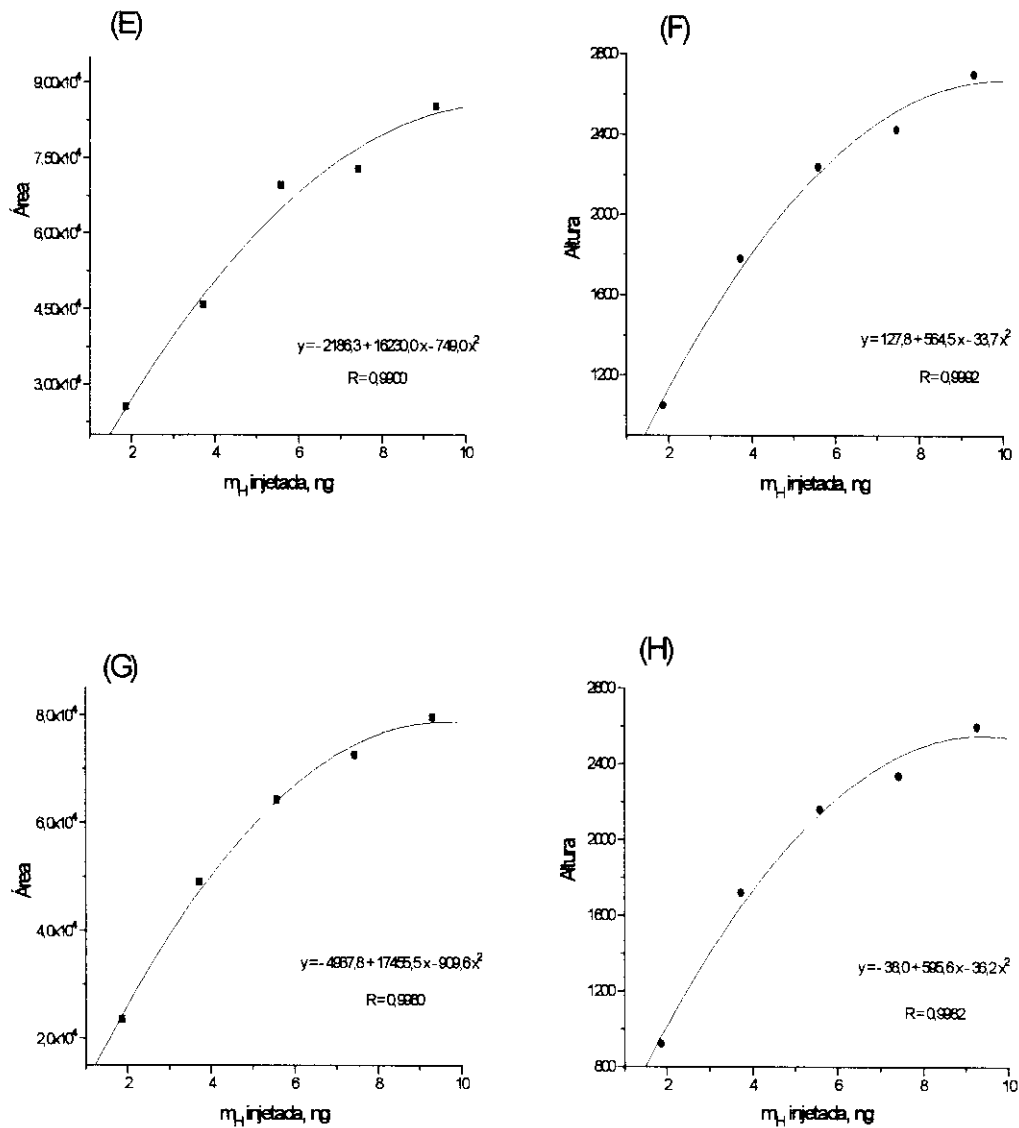
tratamento	Área				Altura				
	C	B	A	coef. de correlação	C	B	A	coef. de correlação	
sem filtro	integração default	-2186,3	16230,0	-749,0	0,9900	127,8	564,5	-33,7	0,9992
	integração manual	-8832,8	19223,8	-1095,4	0,9948	-12,2	607,4	-37,7	0,9973
filtro de Médias Móveis	7 fatias	-4937,8	17456,5	-909,6	0,9980	-38,0	595,6	-36,2	0,9982
	15 fatias	-5086,6	17292,8	-885,3	0,9936	-35,4	566,3	-34,8	0,9978
	25 fatias	-7841,6	17725,2	-883,0	0,9937	-184,4	543,3	-32,1	0,9983
filtro de Savitsky-Golay	7 fatias	-12686,6	19123,0	-990,7	0,9984	-145,6	632,9	-39,2	0,9958
	15 fatias	-1191,2	15585,6	-699,3	0,9951	118,4	549,1	-32,9	0,9963
	25 fatias	-13370,6	20516,9	-1062,8	0,9952	-35,6	594,9	-36,2	0,9981

Curvas com ajuste de segundo grau, com equação do tipo: Sinal =  $A(m)^2 + B(m) + C$  onde A, B e C são coeficientes e m corresponde à massa de hidrogênio detectada.

Para indicar o contraste entre o pior ajuste (normalmente sem filtragem) e o melhor ajuste após filtragem são mostradas algumas curvas analíticas para cada componente nas Figuras 3.17 e 3.18.



**Figura 3.17** - Curvas analíticas para isooctano, linha 656,3 nm, usando cela de cerâmica; antes da aplicação de filtros de ruído: (A) e (B), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração default; após a aplicação de filtros de ruído: (C) e (D), áreas e alturas, ambas tratadas com filtragem Savitzky-Golay de 7 fatias.

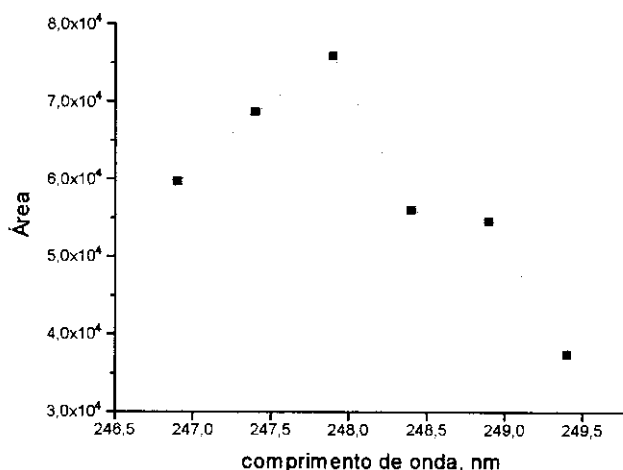


**Figura 3.18** - Curvas analíticas para isooctano, linha 486,1 nm, usando cela de cerâmica; antes da aplicação de filtros de ruído: (E) e (F), áreas e alturas, respectivamente, definidas por integração default; após a aplicação de filtros de ruído: (G) e (H), áreas e alturas, respectivamente, tratadas com filtragem de 7 fatias por Médias Móveis e filtragem de 25 fatias Savitsky-Golay.

### 3.4. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando cela de quartzo

#### 3.4.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade

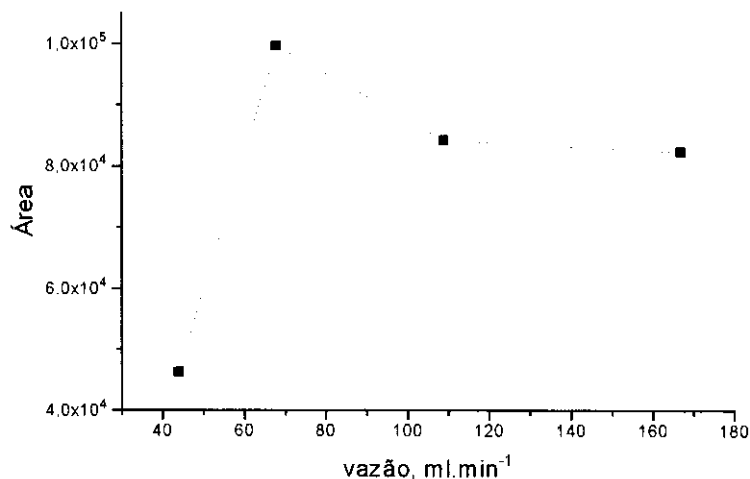
Na Figura 3.19 estão os valores de área encontrados para o clorobenzeno dentro da faixa de comprimentos de onda monitorados. A maior resposta para carbono foi encontrada a 247,9 nm.



**Figura 3.19** - Comportamento da resposta para clorobenzeno de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.

#### 3.4.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação

A Figura 3.20 mostra os resultados obtidos para BzCl nas diferentes vazões de hélio de alimentação do plasma estudadas. Nesta, pode-se verificar que a melhor vazão de trabalho foi próxima de 68 ml min<sup>-1</sup>. Para vazões acima de 167 ml min<sup>-1</sup>, a resposta diminui bruscamente.



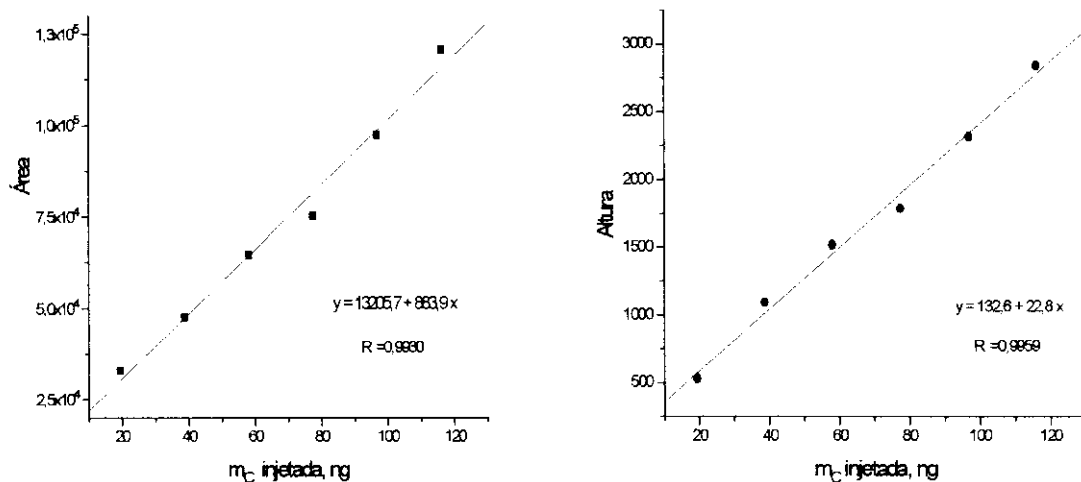
**Figura 3.20** - Influência da vazão de hélio na resposta a 247,9 nm usando cela de quartzo.

### 3.4.3. Construção das curvas analíticas

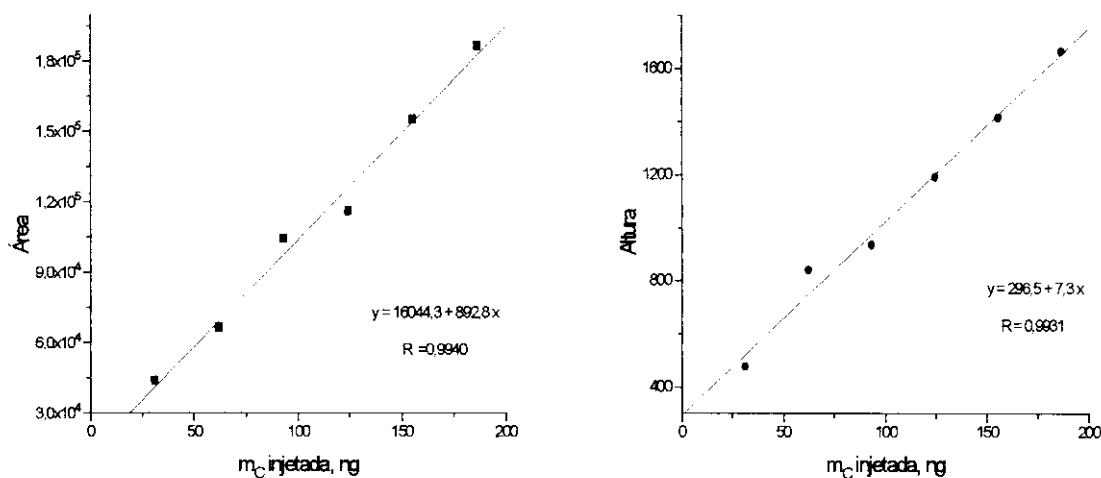
A Tabela 3.13 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos e as Figuras 3.21, 3.22 e 3.23 mostram as correspondentes. Para construir as curvas, os dados de área e os de altura foram filtrados com filtro de médias móveis de 15 fatias.

**Tabela 3.13** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando cela de quartzo.

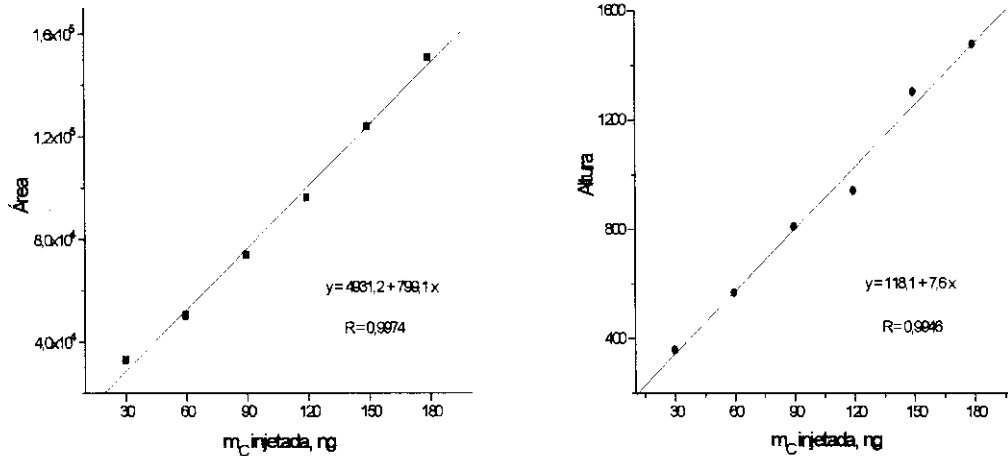
		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	883,8	13217,1	0,9909	40,1
	Altura	22,8	132,6	0,9934	25,0
BzCl <sub>2</sub>	Área	911,6	12864,4	0,9907	29,4
	Altura	7,3	296,5	0,9931	62,0
n-decano	Área	799,1	4939,6	0,9990	14,9
	Altura	7,6	118,1	0,9913	32,8



**Figura 3.21** - Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm usando cela de quartzo: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



**Figura 3.22** - Curvas analíticas para m-BzCl<sub>2</sub> a 247,9 nm usando cela de quartzo: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



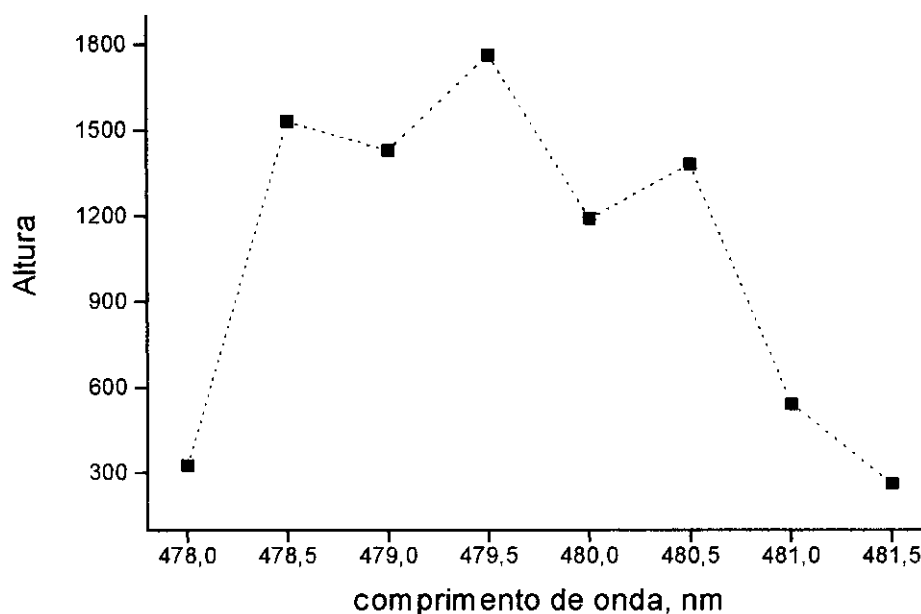
**Figura 3.23** - Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm usando cela de quartzo: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

Comparando os resultados do item 3.1.3(a) com os resultados aqui obtidos, pode-se perceber que a cela de cerâmica oferece maior sensibilidade ao elemento carbono que a cela de quartzo, uma vez que, em ambas trabalhou-se com concentrações próximas ao limite de detecção. Note-se que com a cela de quartzo foi possível trabalhar na faixa de picogramas de carbono injetados, ao passo que com a de cerâmica foi possível se detectar carbono até o nível de nanogramas apenas.

### 3.5. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando cela de quartzo

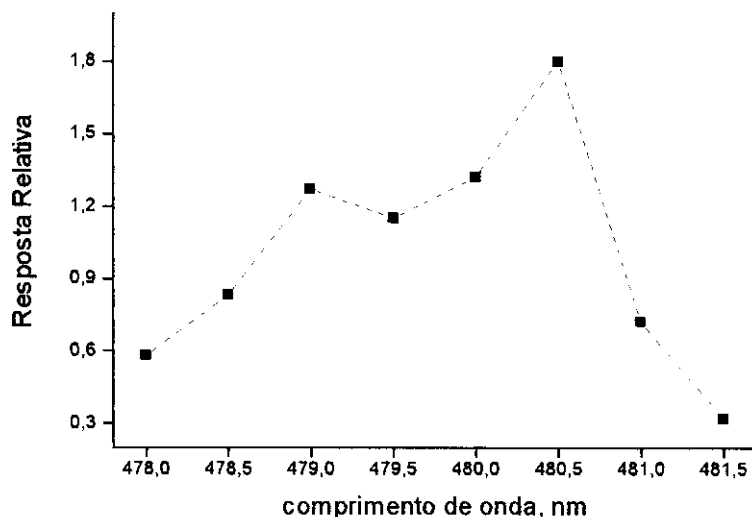
#### 3.5.1. Determinação da linha de emissão de maior intensidade

Na Figura 3.24 é mostrada a variação da resposta para clorobenzeno dentro da faixa de comprimentos de onda monitorados. A maior resposta para cloro foi encontrada a 479,5 nm. Na Figura 3.25 é mostrado um gráfico da Seletividade (Resposta Relativa = razão entre a altura do pico do clorobenzeno e a altura do pico relativo ao isooctano) em função do comprimento de onda.



**Figura 3.24** - Comportamento da resposta para clorobenzeno de acordo com o comprimento de onda monitorado usando cela de quartzo.



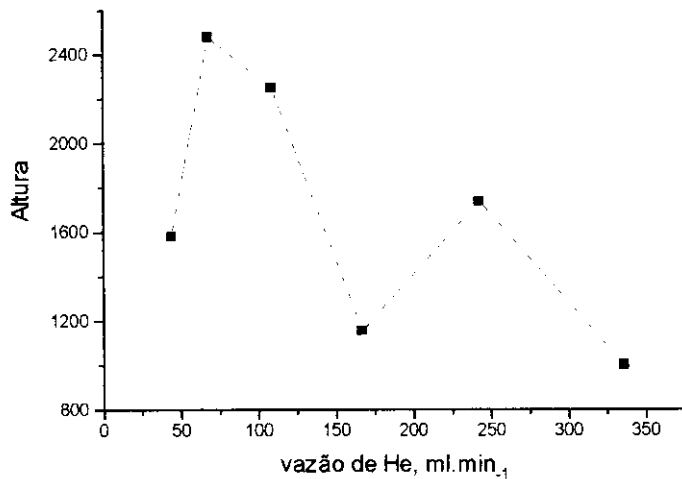


**Figura 3.25** - Seletividade (Resposta Relativa clorobenzeno / isooctano) em função do comprimento de onda monitorado usando cela de quartzo.

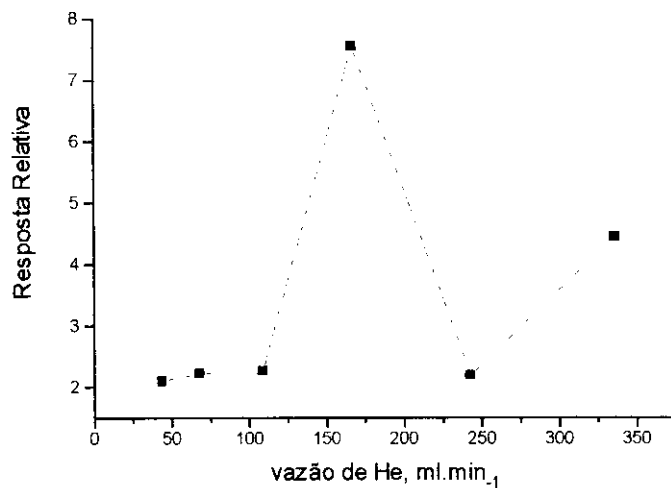
O maior valor para a Resposta Relativa foi encontrada a 480,5 nm, indicando que nesta linha a seletividade de cloro em relação a carbono é maior. Como a sensibilidade com a cela de quartzo se mostrou menor do que com a de cerâmica, e um dos objetivos deste trabalho é conseguir detectar quantidades de analito tão baixas quanto possível, optou-se por manter o valor de 479,5 nm para a detecção do elemento carbono.

### 3.5.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação

A Figura 3.26 mostra os resultados obtidos para BzCl para diversas vazões de Hélio e a Figura 3.27 mostra o comportamento da Resposta Relativa BzCl / isooctano. Como no caso anterior, a maior sensibilidade ocorreu num valor de vazão ( $68 \text{ ml min}^{-1}$ ) e a maior seletividade em outro valor ( $167 \text{ ml min}^{-1}$ ).



**Figura 3.26** - Comportamento da resposta para clorobenzeno (a 479,5 nm) de acordo com a vazão, usando cela de quartzo.



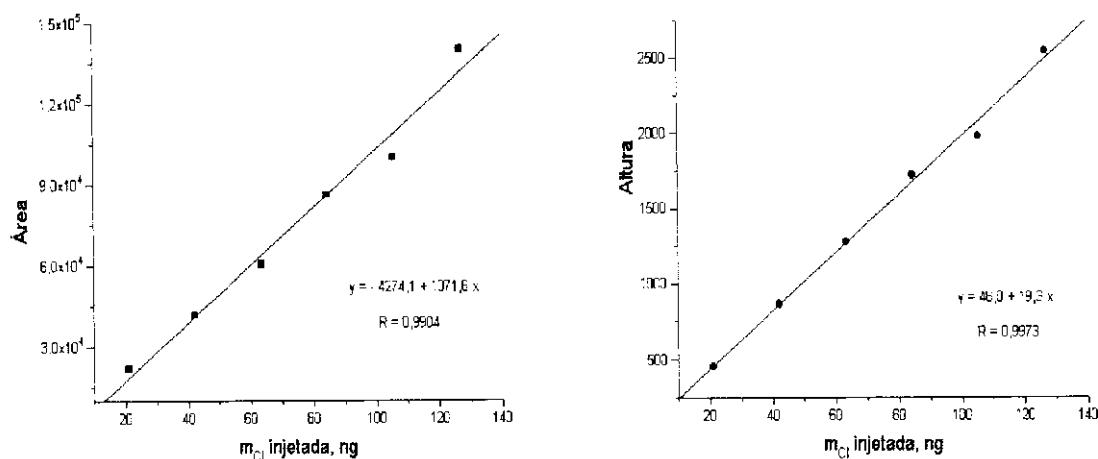
**Figura 3.27** - Resposta Relativa para clorobenzeno em relação a isooctano de acordo com a vazão, a 479,5 nm, usando cela de quartzo.

### 3.5.3. Construção das curvas analíticas

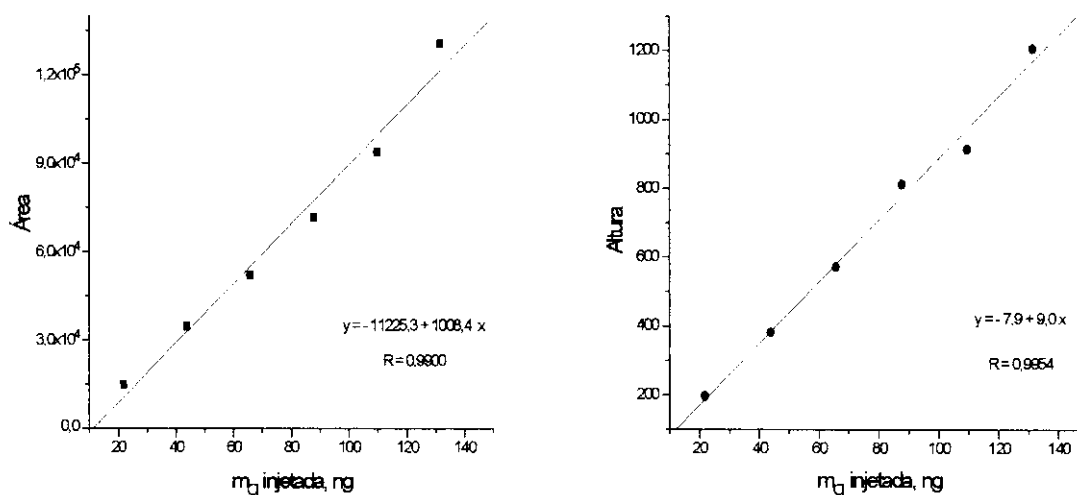
A Tabela 3.14 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos e as Figuras 3.28 e 3.29 mostram as correspondentes. Para construir as curvas os dados de área e os de altura foram filtrados com filtro de médias móveis de 15 fatias.

**Tabela 3.14** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl<sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de quartzo.

		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	1071,6	-4275,7	0,9904	260,0
	Altura	19,3	48,3	0,9973	4,0
BzCl <sub>2</sub>	Área	1008,4	-11226,7	0,9900	261,4
	Altura	9,0	-7,6	0,9954	2,0



**Figura 3.28** - Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando cela de quartzo: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



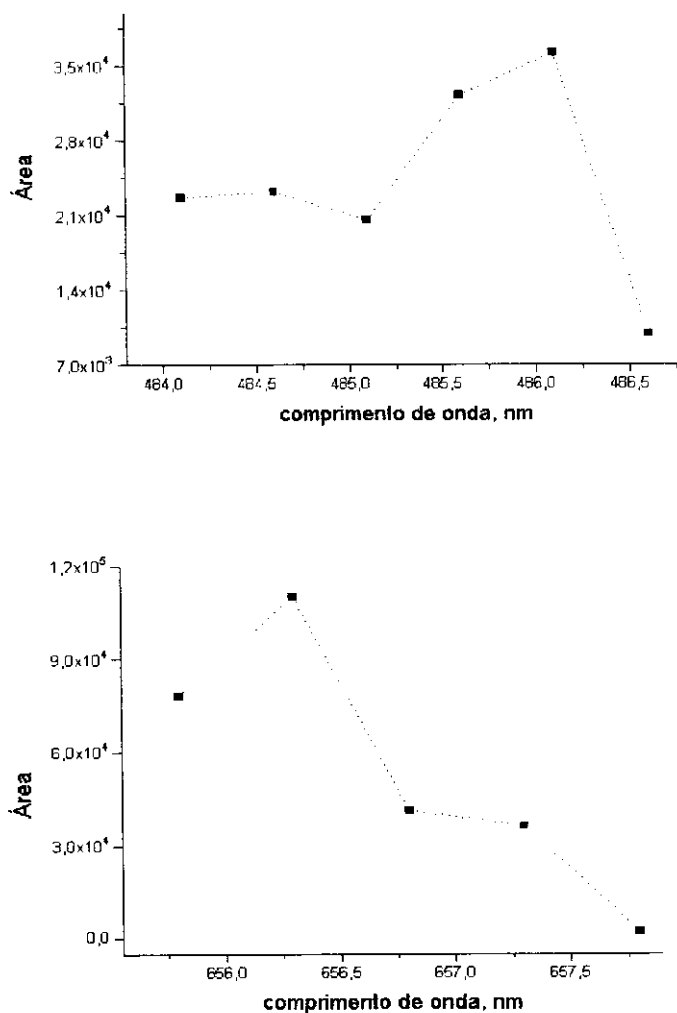
**Figura 3.29** - Curvas analíticas para m-BzCl<sub>2</sub> a 479,5 nm usando cela de quartzo: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

Comparando os resultados do item 3.2.2 com os resultados aqui obtidos, pode-se perceber que a cela de cerâmica oferece sensibilidade um pouco maior ao elemento cloro que a cela de quartzo, uma vez que em ambas se trabalhou com concentrações próximas ao limite de detecção. Note-se que com ambas celas foi possível trabalhar na faixa de nanogramas de cloro detectado.

### 3.6. Estudos na linha de emissão de hidrogênio usando cela de quartzo

#### 3.6.1. Determinação das linhas de emissão de maior intensidade

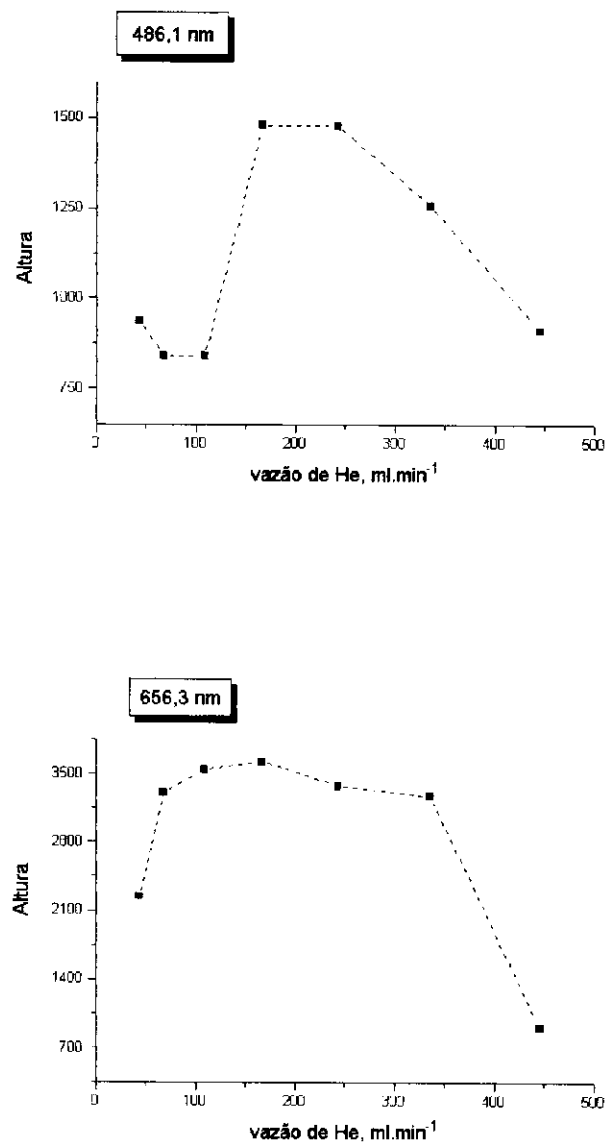
Foi encontrado que a linha mais intensa para este elemento é 656,3 nm, e a menos intensa é 486,1 nm, conforme se mostra nos dois gráficos de área versus comprimento de onda da Figura 3.30.



**Figura 3.30** - Comportamento da resposta para isooctano de acordo com o comprimento de onda monitorado, usando cela de quartzo.

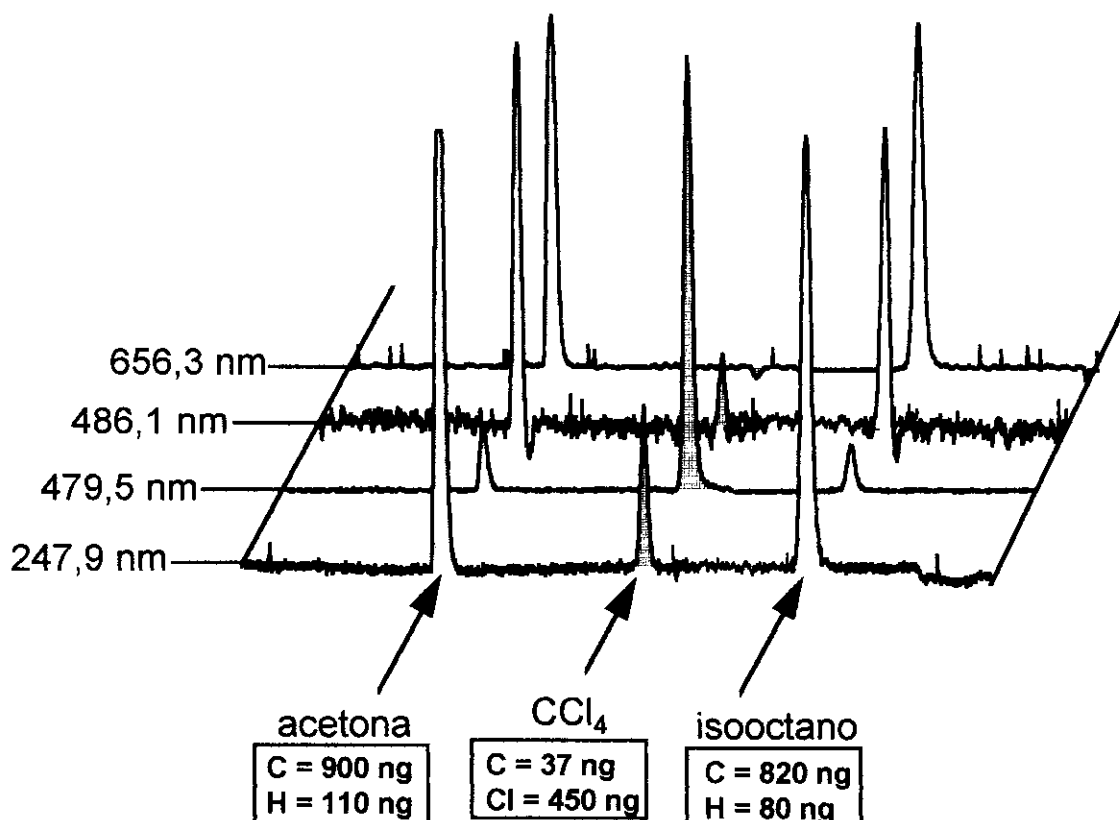
### 3.6.2. Estudo da resposta para diferentes vazões do gás de alimentação

Os valores das alturas dos picos de isooctano versus vazão foram plotados nos gráficos da Figura 3.31, onde se percebe que, para ambas linhas de emissão, a maior resposta ocorre com vazões próximas a 167 ml min<sup>-1</sup>.

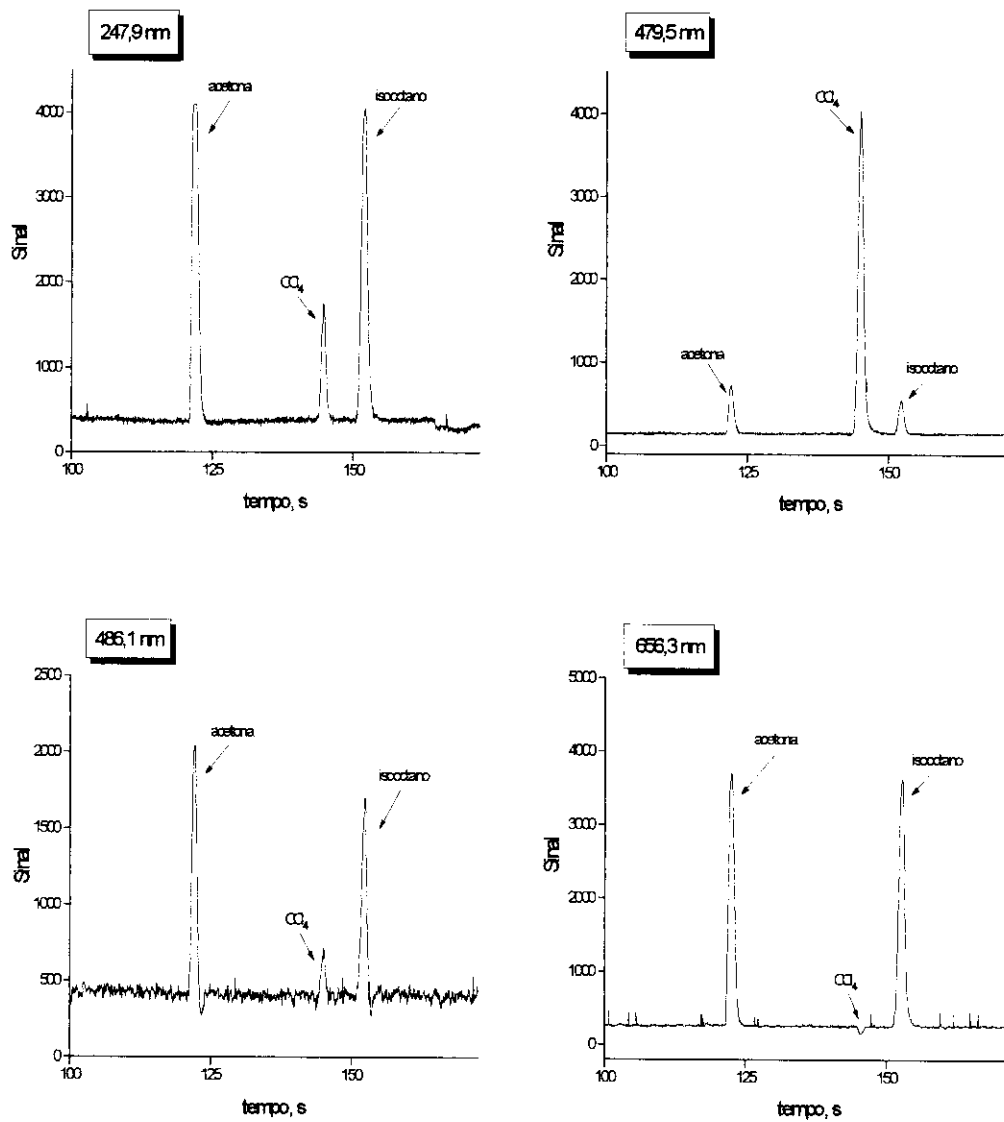


**Figura 3.31** - Comportamento da resposta do isooctano a diferentes vazões de hélio para 656,3 nm e 486,1 nm, usando cela de quartzo.

A Figura 3.32 mostra quatro cromatogramas comparativos para a mistura nas condições de trabalho otimizadas, nas linhas de carbono (247,9 nm), cloro (479,5 nm) e hidrogênio (656,3 nm e 486,1 nm). Note-se que o pico relativo ao tetracloreto de carbono é negativo apenas a 656,3 nm, indicando que a monitoração foi mais seletiva para hidrogênio nesta linha nas condições utilizadas. Estes quatro cromatogramas são mostrados individualmente para melhor visualização na Figura 3.33.



**Figura 3.32** - Cromatograma da mistura em quatro linhas de emissão distintas (cela de quartzo).



**Figura 3.33** - Cromatograma da mistura nas linhas de carbono (247,9 nm), cloro (479,5 nm) e hidrogênio (486,1 nm e 656,3 nm).



### 3.6.3. Construção de curvas analíticas nas duas linhas de emissão

Os coeficientes de regressão destas curvas encontram-se na Tabela 3.15 abaixo.

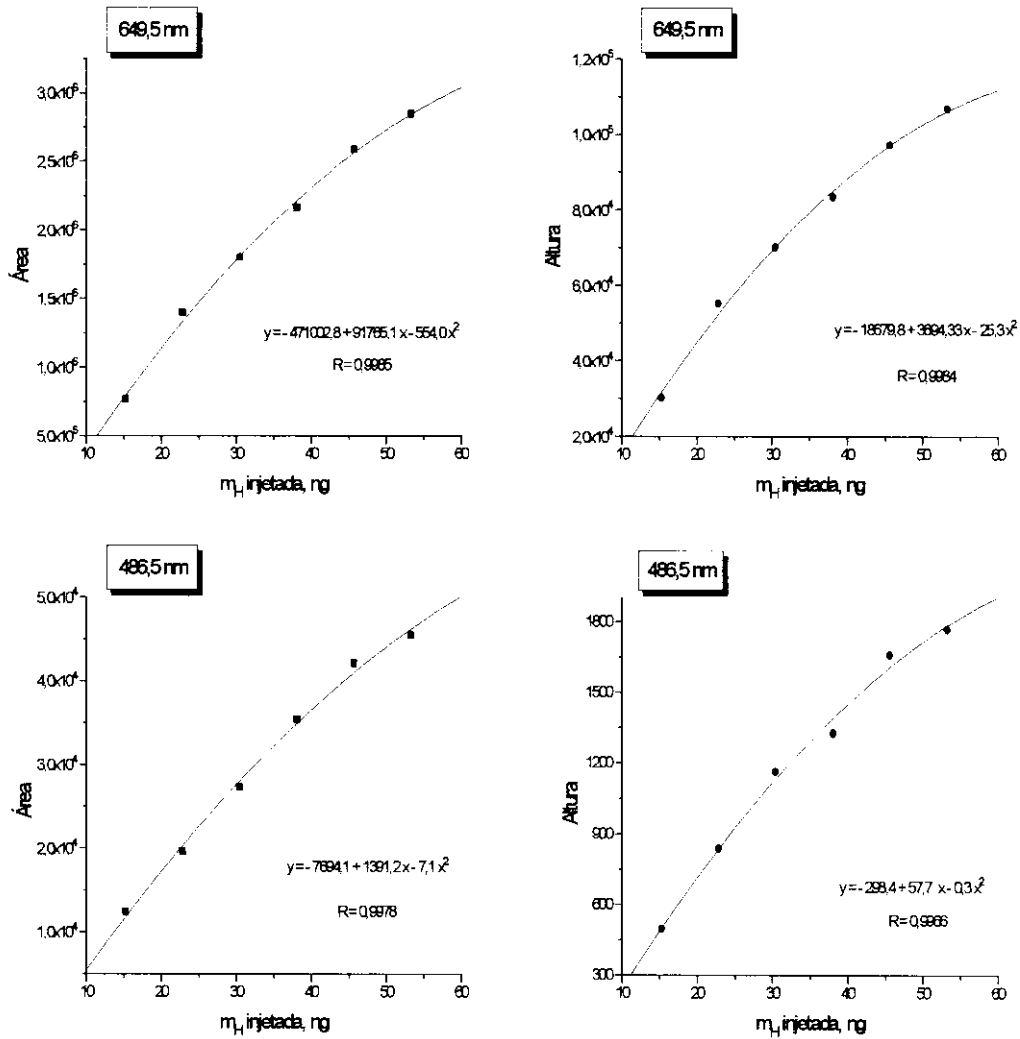
**Tabela 3.15** - Coeficientes das curvas analíticas para isoocatano a 486,1 nm e 656,3 nm usando cela de quartzo.

486,1 nm				
	A	B	C	coef correl
Área	-7,1	1391,2	-7694,1	0,9978
Altura	-0,3	57,7	298,4	0,9966
656,3 nm				
	A	B	C	coef correl
Área	-554,0	91765,1	-471002,8	0,9985
Altura	-25,3	3694,3	-18679,8	0,9984

Curvas com ajuste de segundo grau, com equação do tipo:  $\text{Sinal} = A(m)^2 + B(m) + C$  onde A, B e C são coeficientes e m corresponde à massa de hidrogênio injetada.

Da análise da Tabela 3.15, o que se pode concluir é que a resposta não é linear para a linha de Hidrogênio, como anteriormente discutido no item 3.3.3 para estudos com cela de cerâmica. Os dados de áreas e alturas na linha de 656,3 nm foram corrigidos para o ganho utilizado em 486,1 nm para mostrar que a linha de 656,3 nm é bastante mais intensa. Isto pode ser verificado nas curvas mostradas a seguir na Figura 3.34.

Comparando os resultados do item 3.3.3 com os resultados aqui obtidos, pode-se perceber que a cela de cerâmica oferece sensibilidade um pouco maior ao elemento hidrogênio que a cela de quartzo, uma vez que em ambas se trabalhou com concentrações próximas ao limite de detecção; além disso não foi possível encontrar uma condição de trabalho onde a seletividade fosse tão boa como para a cela de cerâmica, principalmente em se tratando da linha 486,1 nm (compare cromatogramas das Figuras 3.13 e 3.33).

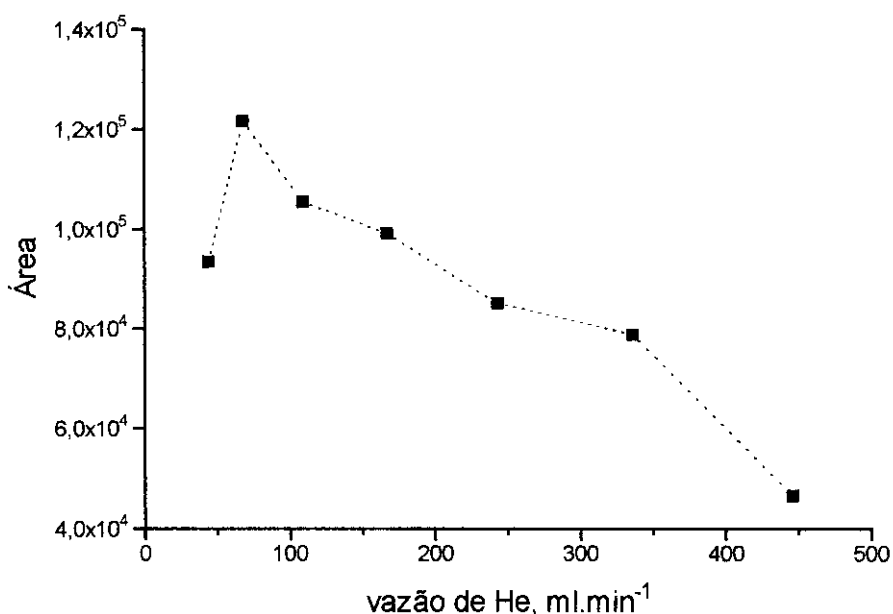


**Figura 3.34** - Curvas analíticas para isooctano nas linhas 656,3 nm e 486,1 nm usando cela de quartzo; áreas e alturas definidas por filtro de médias móveis de 15 fatias.

### 3.7. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando a TFCD com cela de cerâmica

#### 3.7.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta

A Figura 3.35 mostra os resultados obtidos para áreas de BzCl nas vazões de hélio estudadas a 247,9 nm.



**Figura 3.35** - Influência da vazão de hélio na resposta a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.

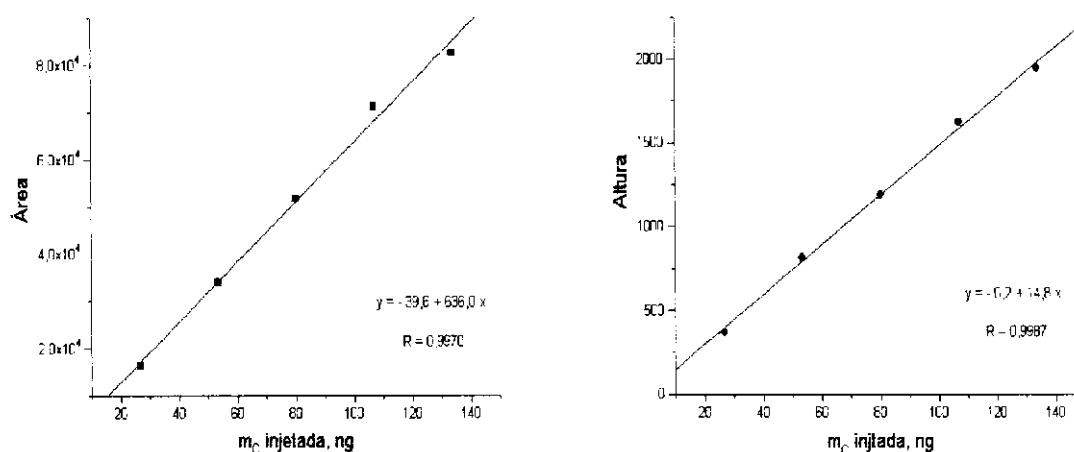
A melhor vazão de hélio de alimentação está próxima de 68 ml min<sup>-1</sup>, como pode ser visto na Figura 3.35. Para vazões acima de 336 ml min<sup>-1</sup> a resposta diminui notadamente. Este comportamento é similar ao encontrado sem o uso da TFCD (ver Figura 3.3), indicando que a alimentação externa de hélio tem pouca influência sobre o plasma.

### 3.7.2. Construção das curvas analíticas

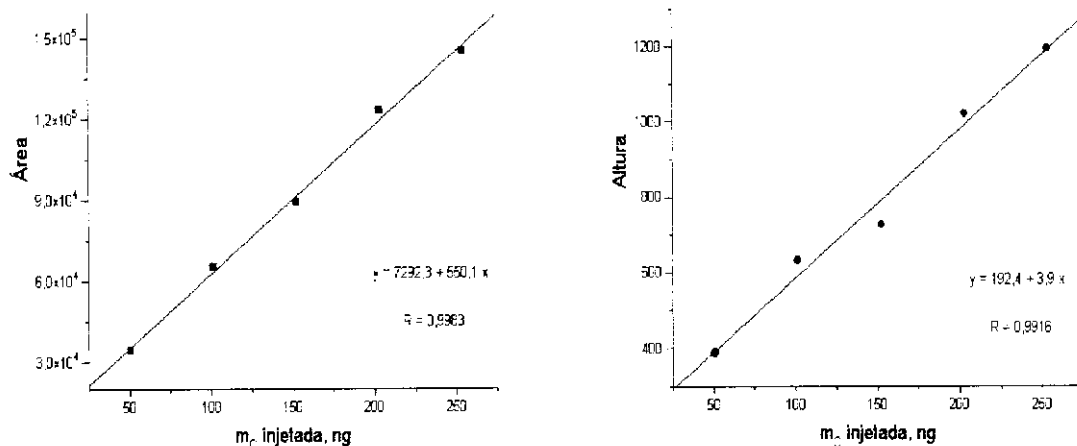
A Tabela 3.16 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos e as Figuras 3.36, 3.37 e 3.38 mostram as correspondentes. Para construir as curvas, os dados foram filtrados com filtro de médias móveis de 15 fatias.

**Tabela 3.16** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.

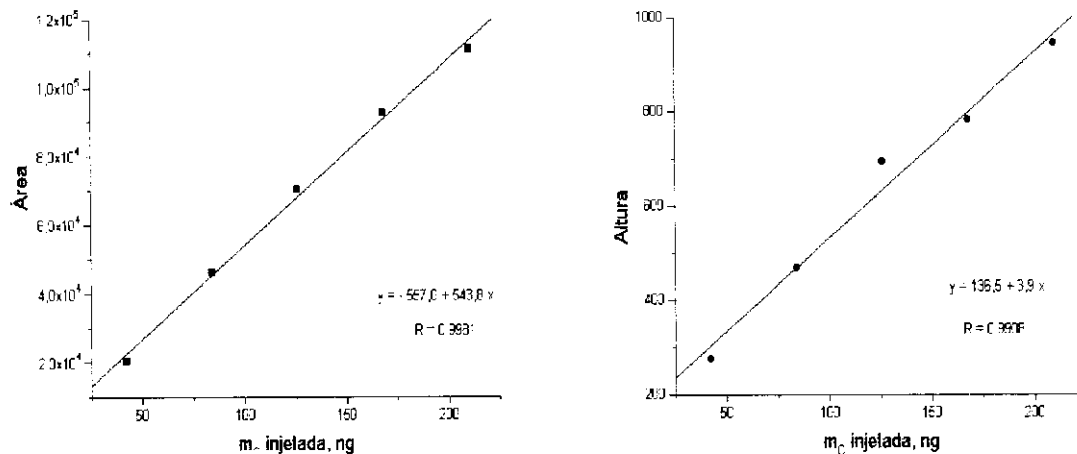
		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	636,0	-39,3	0,9970	0,24
	Altura	14,8	-0,2	0,9988	0,05
BzCl <sub>2</sub>	Área	551,0	7293,9	0,9983	21,39
	Altura	3,9	191,9	0,9917	49,51
n-decano	Área	543,8	-560,2	0,9981	2,78
	Altura	3,9	136,5	0,9907	49,65



**Figura 3.36** - Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



**Figura 3.37** - Curvas analíticas para m-BzCl<sub>2</sub> a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



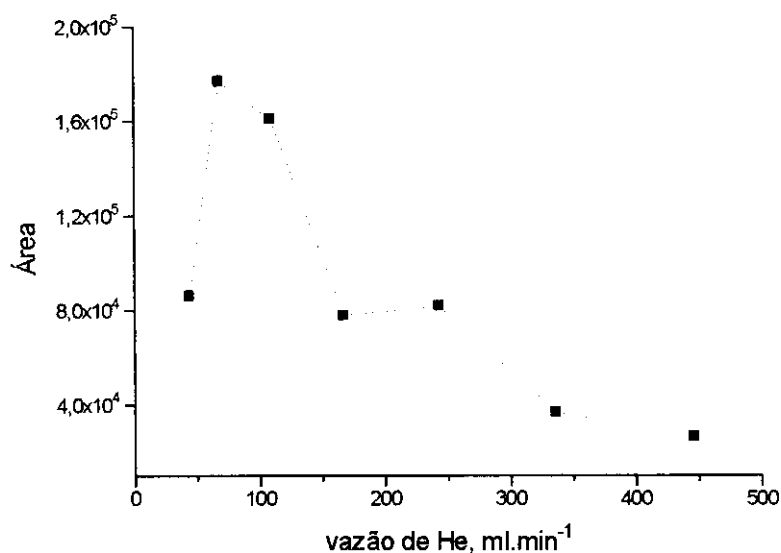
**Figura 3.38** - Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm usando a TFCD com cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

A vantagem do uso da TFCD é reportada na literatura<sup>(36)</sup> por aumentar o tempo de vida útil das celas de descarga, mantendo a sensibilidade para alguns elementos. Comparando os resultados do item 3.1.3(a) com os resultados aqui obtidos, pode-se perceber que a cela de cerâmica apresenta maior sensibilidade para carbono quando é utilizada sem a tocha, uma vez que em ambos casos se trabalhou com concentrações próximas ao limite de detecção. Note-se que para cela de cerâmica com a TFCD foi possível trabalhar apenas até a faixa de nanogramas de carbono detectado, ao passo que com cela de cerâmica sem a tocha foi possível se detectar carbono até o nível de picogramas.

### 3.8. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica

#### 3.8.1. Estudo da influência da vazão de hélio de alimentação na resposta

A Figura 3.39 mostra os resultados obtidos para a variação das áreas do BzCl em função das vazões de hélio de alimentação do plasma utilizadas.



**Figura 3.39** - Influência da vazão de hélio na resposta a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.

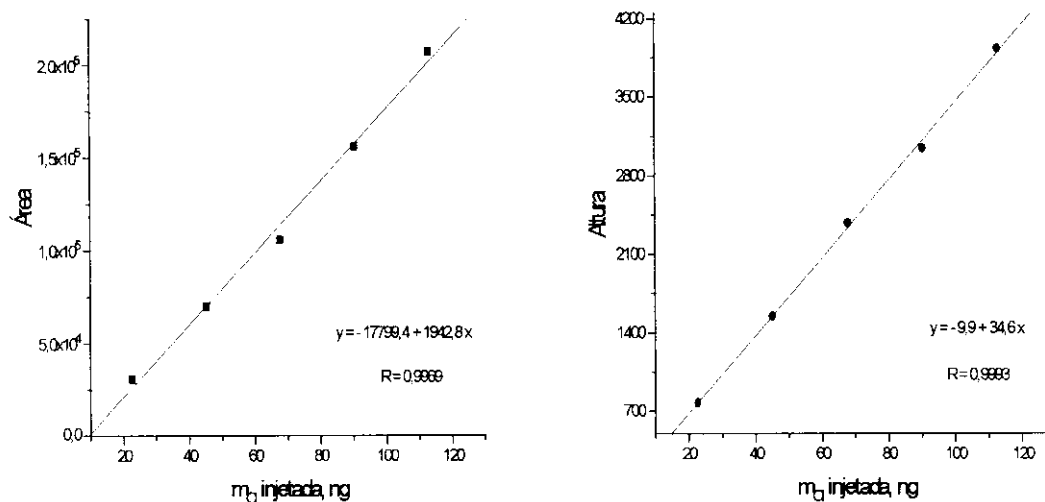
A melhor vazão de trabalho na faixa estudada está próxima de 68 ml min<sup>-1</sup>, como pode ser visto na Figura 3.39. O fato da vazão do He de alimentação ter influência sobre as áreas é indicativo de que a cortina de He oriunda da alimentação externa da tocha (ver Figura 1.3) não interfere significativamente com a condição de vazão do gás de suporte.

### 3.8.2. Construção das curvas analíticas

A Tabela 3.17 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos, e as Figuras 3.40 e 3.41 mostram as correspondentes. Os dados foram filtrados com filtro de médias móveis de 15 fatias.

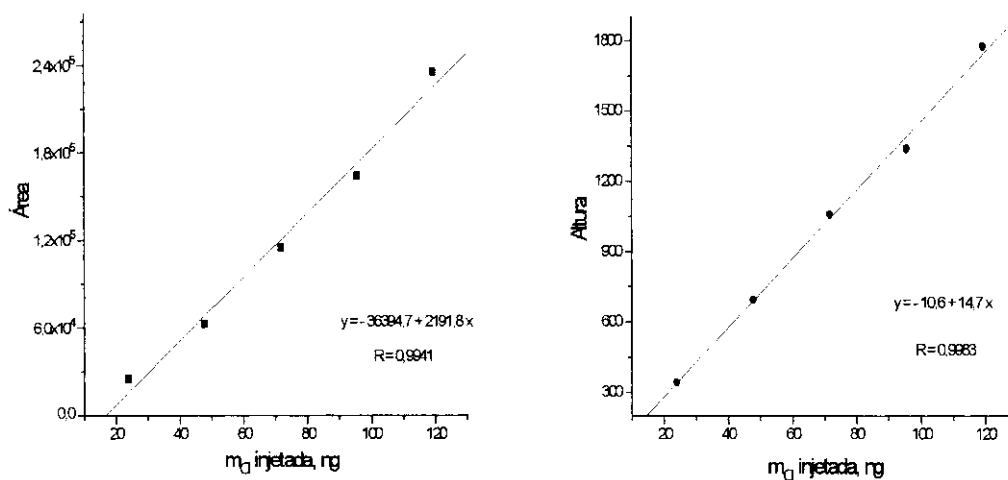
**Tabela 3.17** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl<sub>2</sub> a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica.

		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	1942,8	-17793,2	0,9969	485,0
	Altura	34,6	-9,9	0,9993	7,8
BzCl <sub>2</sub>	Área	2316,9	-36387,3	0,9941	612,8
	Altura	15,5	-10,1	0,9983	3,5



**Figura 3.40** - Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.





**Figura 3.41** - Curvas analíticas para  $m\text{-BzCl}_2$  a 479,5 nm usando a TFCD com cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

Comparando os resultados do item 3.2.2 com os resultados aqui obtidos, pode-se perceber usando a cela de cerâmica com ou sem a TFCD que a sensibilidade ao elemento cloro praticamente não é afetada, uma vez que, em ambos casos se trabalhou com concentrações próximas ao limite de detecção. Note-se que, dos itens 3.2.2 e 3.8.2, que com a cela de cerâmica e a TFCD foi possível trabalhar apenas até a faixa de nanogramas de cloro injetado, ao passo que sem a TFCD também foi possível se trabalhar até esta faixa.

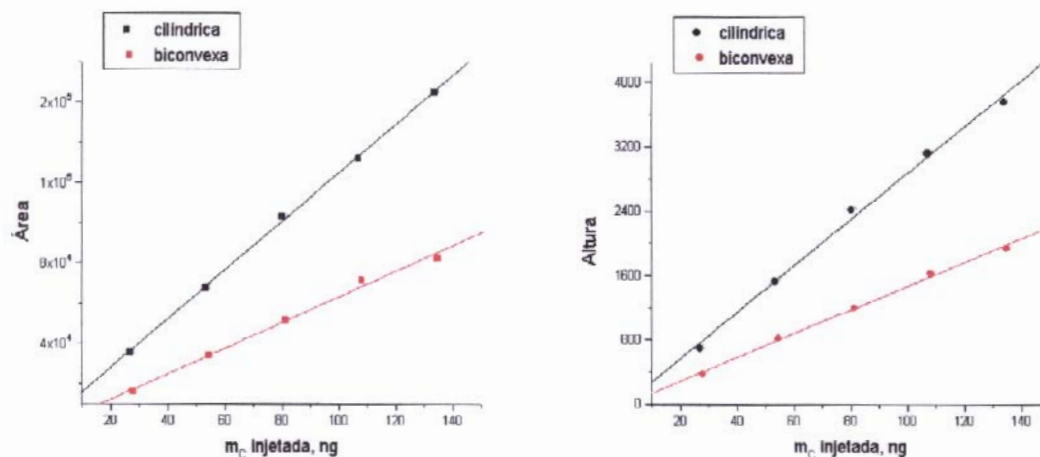
### 3.9. Estudos na linha de emissão de carbono utilizando TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica

#### 3.9.1. Construção das curvas analíticas

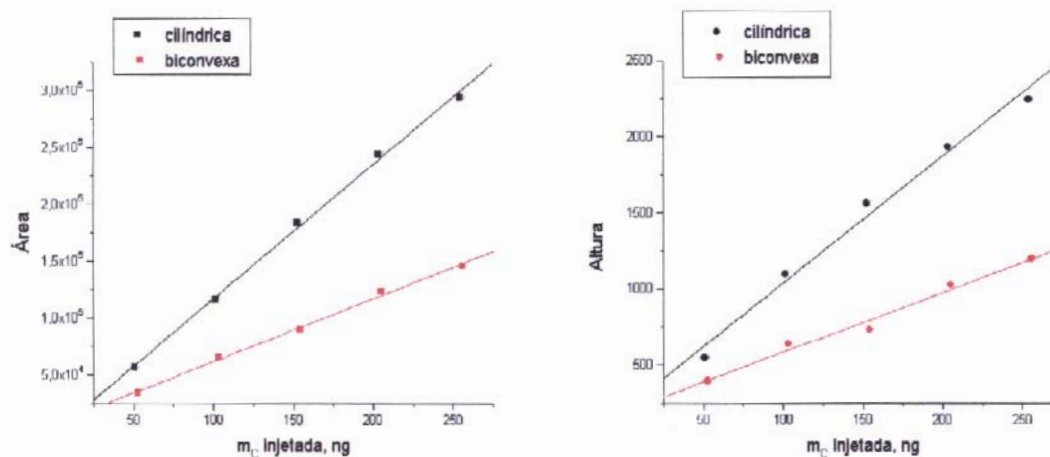
A Tabela 3.18 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos usando a lente cilíndrica, e as Figuras 3.42, 3.43 e 3.44 mostram as correspondentes usando a lente cilíndrica e usando a lente biconvexa (estas últimas já mostradas no item 3.7.2 - Figuras 3.36, 3.37 e 3.38), comparando-as aos pares num mesmo gráfico. Os dados foram corrigidos para o mesmo ganho e filtrados com filtro de Médias Móveis de 15 fatias.

**Tabela 3.18** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl, m-BzCl<sub>2</sub> e n-decano usando lente cilíndrica com a TFCD e cela de cerâmica.

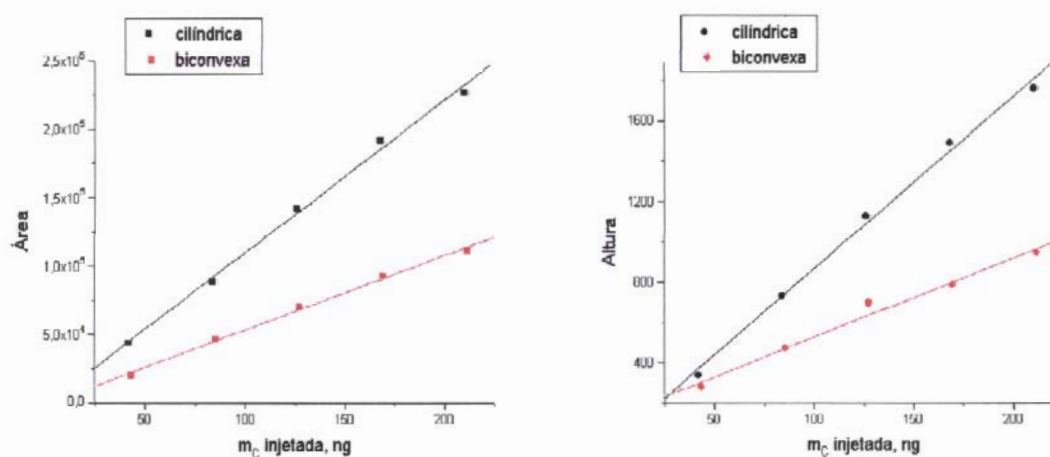
		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	$8,27 \cdot 10^{-4}$	-3,0120	0,9997	0,01
	Altura	28,86	-13,27	0,9977	1,91
BzCl <sub>2</sub>	Área	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,04	0,9989	$6,90 \cdot 10^{-5}$
	Altura	424,30	201,73	0,9936	37,13
n-decano	Área	$2,12 \cdot 10^{-5}$	0,06	0,9979	$1,37 \cdot 10^{-4}$
	Altura	360,17	9,50	0,9976	2,80



**Figura 3.42** - Curvas analíticas para BzCl a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



**Figura 3.43** - Curvas analíticas para m-BzCl<sub>2</sub> a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



**Figura 3.44** - Curvas analíticas para n-decano a 247,9 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

À exceção das lentes, as condições de trabalho aqui foram mantidas iguais às do item 3.7.2, e foi utilizada a mesma solução estoque para a construção das curvas. Do que se observa nas Figuras 3.42, 3.43 e 3.44 acima, o uso da lente cilíndrica resultou num aumento da sensibilidade na linha de carbono em relação ao uso da lente biconvexa, pois a inclinação das retas é maior para a lente cilíndrica. Tal resultado era esperado, já que a lente cilíndrica é amplamente utilizada para amplificação de sinal<sup>(47,48)</sup>, pois a imagem focada na fenda do monocromador, em vez de ter aspecto circular (como ocorre com a lente biconvexa), é uma linha, facilitando o ajuste óptico e melhorando a relação sinal/ruído a 247,9 nm.

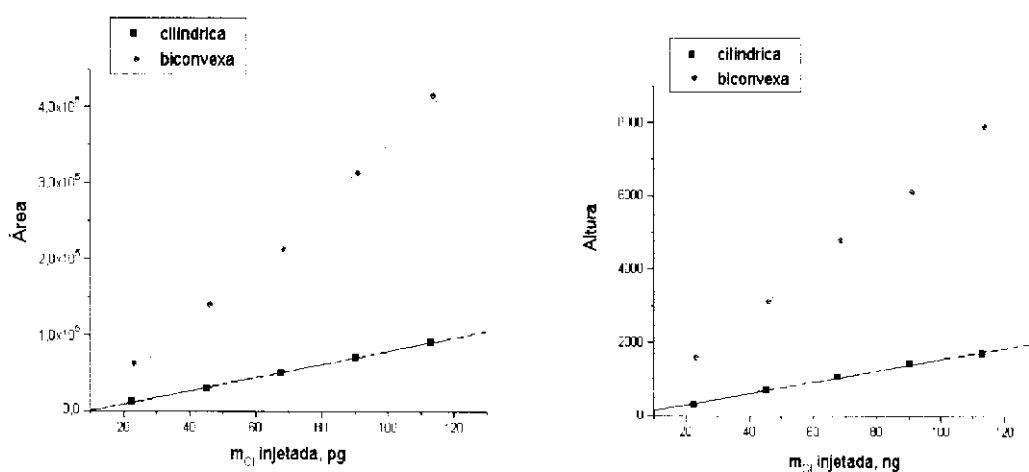
### 3.10. Estudos na linha de emissão de cloro utilizando a TFCD com cela de cerâmica e lente cilíndrica

#### 3.10.1. Construção das curvas analíticas

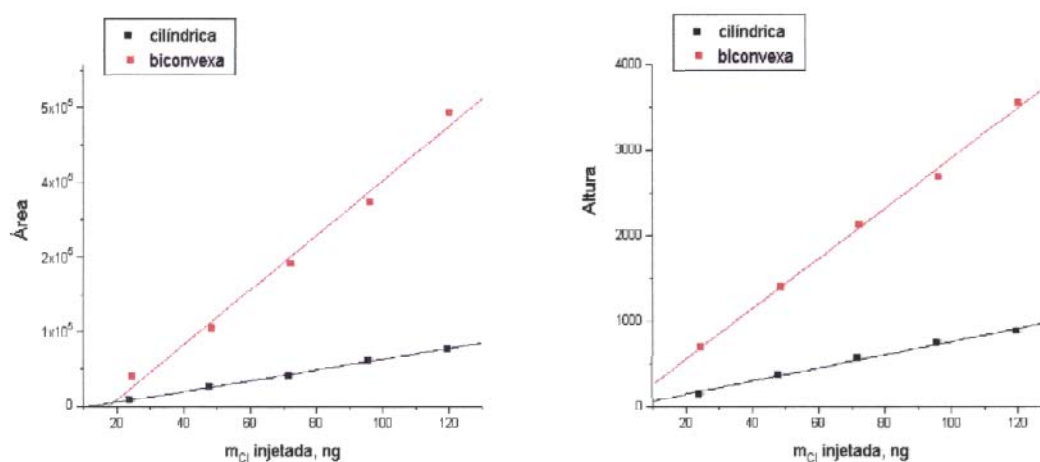
A Tabela 3.19 mostra os parâmetros de regressão obtidos para as curvas dos três compostos usando a lente cilíndrica, e as Figuras 3.45 e 3.46 mostram as correspondentes usando a lente cilíndrica e usando a lente biconvexa (estas últimas já mostradas no item 3.8.2 - Figuras 3.40 e 3.41), comparando-as aos pares num mesmo gráfico. Para construir as curvas, os dados foram corrigidos para o mesmo ganho e filtrados com filtro de Médias Móveis de 15 fatias.

**Tabela 3.19** - Coeficientes angulares, lineares e de correlação obtidos para BzCl e m-BzCl<sub>2</sub> a 479,5 nm usando lente cilíndrica com a TFCD e cela de cerâmica.

		coeficiente angular	coeficiente linear	coeficiente de correlação	resíduo, %
BzCl	Área	871,0	-8667,5	0,9996	71,33
	Altura	15,5	-18,7	0,9984	6,40
BzCl <sub>2</sub>	Área	874,1	-10338,4	0,9992	106,49
	Altura	7,7	-11,9	0,9974	8,25



**Figura 3.45** - Curvas analíticas para BzCl a 479,5 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.



**Figura 3.46** - Curvas analíticas para  $m\text{-BzCl}_2$  a 479,5 nm, usando lente biconvexa e cilíndrica, com TFCD e cela de cerâmica: áreas e alturas versus massa de carbono injetada, com aplicação de filtro de ruído por Médias Móveis, janela de filtragem de 15 fatias.

À exceção das lentes, as condições de trabalho aqui foram mantidas iguais às do item 3.8.2, e foi utilizada a mesma solução estoque para a construção das curvas. Do que se observa nas Figuras 3.44 e 3.45 acima, o uso da lente cilíndrica resultou na diminuição da sensibilidade na linha de cloro em relação ao uso da lente biconvexa, pois a inclinação das retas é maior para a lente biconvexa. De acordo com o único estudo realizado até hoje a este respeito <sup>(34)</sup>, podem existir regiões do foco onde a resposta elementar é otimizada, variando para cada elemento. Isto pode ser um indicativo de que o resultado inesperado obtido aqui seja devido a uma focagem ineficiente do feixe emitido na fenda de entrada do monocromador, sendo este um problema de difícil solução, tendo em vista a complexidade dos dispositivos que permitiriam um estudo mais aprofundado.

## **CAPÍTULO 4**

## 4. CONCLUSÕES

Através da combinação da Cromatografia Gasosa com a Detecção por Emissão Atômica foi possível avaliar as potencialidades do sistema CG-PIM montado em nosso laboratório. Foram determinadas as condições ideais de operação do sistema alternando-se configurações instrumentais para os elementos carbono, cloro e hidrogênio.

No estudo da influência da sintonia da cavidade ressonante na resposta, concluiu-se que o sistema tem boa estabilidade, e que deve existir dependência entre a resposta na linha de emissão de carbono e a estrutura do composto cromatografado.

Com a utilização do software de tratamento de dados (Intcrom), aliado à rejeição de dados pelo Teste de Huber, foi possível concluir que o uso de filtros de ruído melhora os parâmetros de regressão das curvas analíticas nas linhas de carbono, cloro e hidrogênio.

Foram estudados dois métodos de preparo de soluções para curvas analíticas, um por diluições sucessivas e outro que mantinha intervalos de concentração constantes entre as soluções; concluiu-se que não havia diferenças significativas de linearidade entre eles e preferiu-se utilizar o segundo.

Em alguns estudos realizados sobre seletividade na linha de cloro utilizando cela de quartzo, concluiu-se que a linha de emissão e a vazão de hélio mais seletivas não correspondem às que fornecem maior resposta para este elemento.



De maneira geral, a sensibilidade para os três elementos é maior com o uso de cela de cerâmica, seguida da cela de quartzo e da cela de cerâmica combinada com a TFCD.

Como alternativa para aumentar a sensibilidade da configuração cela de cerâmica + TFCD, foi utilizada uma lente cilíndrica em lugar da lente biconvexa usada em todas as outras determinações. Verificou-se que houve amplificação do sinal apenas para a linha de carbono; a linha de cloro apresentou menor sensibilidade com a lente cilíndrica que com a lente biconvexa, o que se justificaria por uma dependência espacial entre a resposta para este elemento e a focagem do feixe emitido na fenda de entrada do monocromador.

Os estudos aqui relatados também permitiram concluir que o sistema CG-PIM está operacional, permitindo análises cromatográficas utilizando sinais das linhas de carbono, cloro e hidrogênio.

## **CAPÍTULO 5**

## 5. TRABALHOS FUTUROS

Os estudos aqui desenvolvidos representam uma etapa inicial importante nos trabalhos que se pretende desenvolver no programa de doutorado. Os planos futuros prevêem a utilização da Cromatografia Gasosa como ferramenta na análise de pesticidas em águas e solos. Dentre os detectores que serão utilizados nas análises cromatográficas se encontra o Detector por Emissão Atômica que foi aqui avaliado. Como analitos pretende-se utilizar compostos clorados, fluorados e fosforados, e será feito um estudo aprofundado sobre métodos de extração e pré-concentração dos pesticidas, além da avaliação dos sistemas de detecção disponíveis para análise por cromatografia gasosa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Arrendale, R.F.; Smith, L.B.; Rogers, L. B.; *J. High Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, **1980**, 3, 115.
2. Arrendale, R.F.; Severson, R.F.; Chortyk, O.T.; *J. High Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, **1983**, 6, 436.
3. Dandeneau, R.D.; Zerenner, E.H.; *HRC & CC, J. High Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, **1979**, 2, 351.
4. Andersson, J.T.; Schmid, B.; *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1993**, 346, 403.
5. Wardencki, W.; Zygmunt, B.; *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 255, 1.
6. Skoog, D. A.; Leary, J.J.; "Principles of Instrumental Analysis", *Saunders College Publishing, Orlando*, **1992**, cap. 6.
7. Bulska, E.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7, 201.
8. Zander, A. T.; Hieftje, G. M.; *Appl. Spectrosc.*, **1981**, 35, 4, 357.
9. Matusiewicz, H.; *Spectrochim. Acta*, **1992**, 47B, 2, 1221.
10. Valente, A. L. P.; Uden, P. C.; *Quím. Nova*, **1990**, 13, 1, 40.
11. Haas, D. L.; Caruso, J. A.; *Anal. Chem*, **1984**, 56, 2014.
12. Matousek, J. P.; Orr, B. J.; Selby, M.; *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **1984**, 7, 275.
13. Uden, P. C.; "Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy", Harrison, R. W., Rapsomanikis, S., Halsted Press, New York, **1989**, cap. 4.
14. Uden, P. C.; *Chromatogr. Forum*, **1986**, 1, 17.
15. Uden, P. C.; *Trends Anal. Chem.*, **1987**, 6, 238.
16. Uden, P. C.; *J. Chromatogr. A*; **1995**, 703, 393.
17. Goode, S. R.; Baughman, K. W.; *Appl. Spectrosc.*, **1984**, 38, 755.
18. Risby, T. H.; Talmi, Y.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*; **1983**, 14 (3), 231.

19. Levine, I. N.; "Physical Chemistry", 2<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill Ltd., 1983, cap. 21.
20. Bache, C. A.; Lisk, D. J.; *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 786.
21. McLean, W. R.; Stanton, D. L.; Penketh, G. E.; *Analyst*, **1973**, 98, 432.
22. Dalen, J. P. J.; Coulander, P. A. L.; Galan, L.; *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 94, 1.
23. Bollo-Kamara, A.; Coddling, E. G.; *Spectrochim. Acta*, **1981**, 36B, 10, 973.
24. Beenakker, C. I. M.; *Spectrochim. Acta*, **1976**, Parte B, 31, 483.
25. Beenakker, C. I. M.; *Spectrochim. Acta*, **1984**, Parte B, 39, 931.
26. Matus, L. G.; Boss, C. B.; Riddle, A. N.; *Rev. Sci. Instrum.*, **1983**, 54, 1667.
27. Dalen, J. P. J.; Coulander, P. A. L.; Galan, L.; *Spectrochim. Acta*, **1978**, 33.
28. Forbes, K. A.; Reszke, E. E.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1991**, 6, 57.
29. Slatkavitz, K. J.; Uden, P. C.; Hoey, L. D.; Barnes, R. M.; *J. Chromatogr.*, **1984**, 302, 277.
30. Argentine, M. D.; Barnes, R. M.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7, 1013.
31. Bradley, C.; Carnahan, J. W.; *Anal. Chem.*; **1988**, 60, 858.
32. Quimby, B. D.; Sullivan, J. J.; *Anal. Chem.*; **1990**, 62, 1027.
33. Gavlick, W. K.; Stuff, J. R.; Uden, P. C.; *J. Chromatogr.*, **1990**, 508, 187.
34. Estes, S. A.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1829.
35. Slatkavitz, K. J.; Uden, P. C.; Hoey, L. D.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1846.
36. Dowling, T. M.; Seeley, J. A.; Feuerbacher, H.; Uden, P. C.; "Element Specific Chromatographic Detection by Atomic Emission Spectroscopy"; American Chemical Society, P. C. Uden editor, Washington D. C., 1992, ACS Symposium Series, 1992, p. 90-104.
37. Slatkavitz, K. J.; Uden, P. C.; Hoey, L. D.; Barnes, R. M.; *J. Chromatogr.*, **1986**, 355, 117.

38. Cammann, K.; Lendero, L.; Feuerbacher, H.; Ballschmiter, K.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1983**, 316, 194.
39. Bruce, M. L.; Workman, J. M.; Caruso, J. A.; Lahiti, D. J.; *Appl. Spectrosc.*, **1985**, 39, 935.
40. Bruce, M. L.; Caruso, J. A.; *Appl. Spectrosc.*, **1985**, 39, 942.
41. Fielden, P. R.; Jiang, M.; Snook, R. D.; *Appl. Spectrosc.*, **1989**, 43, 1444.
42. Jiang, M.; Fielden, P. R.; Snook, R. D.; *Appl. Spectrosc.*, **1991**, 45, 227.
43. Haas, D. L.; Caruso, J. A.; *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 846.
44. Goode, S. R.; Chambers, B.; Buddin, N. P.; *Appl. Spectrosc.*, **1983**, 37, 439.
45. Goode, S. R.; Chambers, B.; Buddin, N. P.; *Spectrochim. Acta*, parte B, **1985**, 40, 329.
46. Bolainez, R. M. A.; Dziewatkoski, M. P.; Boss, C. B.; *Anal. Chem.*; **1992**, 64, 541.
47. Kenrick, P.; "Melles Griot Optics", Irvine, California, 1990, p. 156.
48. Arthurs, E. G.; "Monochromators, Light Sources, Detection Systems", Oriel Corporation, Stratford, USA, 1992, vol. II.
49. Augusto, F.; "Montagem, interfaceamento e caracterização de um Detector por Emissão Atômica em Plasma de hélio induzido por microondas"; Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, S. P., **1996**.
50. Augusto, F.; "Desenvolvimento e aplicação de Software para Cromatografia Gasosa", Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, S. P., **1990**.
51. Miller, J. C.; Miller, J. N.; "Estadística para Química Analítica", **1993**, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, USA.
52. Meier, P. C.; Zünd, R. E.; "Statistical Methods in Analytical Chemistry"; Wiley, New York, **1993**, p. 49-50.
53. Huber, P. J.; "Robust Statistics", **1981**, John Wiley, New York.
54. Davies, P. L.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **1988**, 331,513.
55. Robinson, J. W.; "Practical Handbook of Spectroscopy", CRC Press, Boston, **1991** p 452

56. Valente, A. L. P.; "Desenvolvimento e Avaliação de Métodos Cromatográficos para Compostos do tipo  $C_xClyH_n$ ", Tese de Doutorado, **1984**, 22-25, Unicamp, Campinas, SP.
57. Rocha, E. C.; "Determinação por Cromatografia Gasosa de alguns poluentes halogenados pouco voláteis em água", Tese de Mestrado, **1994**, 69-71, Unicamp, Campinas, SP.
58. Zerezghi, M.; Mulligan, K. J.; Caruso, J. A.; *J. Chromatogr. Sci.*, **1984**, 22, 348.
59. Schwarz, F. P.; *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1508.
60. Valente, A. L. P.; Uden, P. C.; *Analyst*, **1990**, 115, 525.