

Este exemplo corresponde a rede final da Rede
defendida por Antônio Luiz Pires Valente na
de 30 de agosto de 1984 e aprovada pelo Comitê
Julgadora

Caro 10 de setembro de 1984

Carol Heller
Rete e Cude

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

. INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE
MÉTODOS CROMATOGRAFICOS PARA COMPOSTOS
DO TIPO $C_x Cl_y Br_z H_n$

Antônio Luiz Pires Valente

Orientadora: Profa. Dra. Carol H. Collins

1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Em lembrança, ao meu avô
Silvino Benedito Soldá e ao
Sr. José Ferreira Neto que,
sempre presentes,
me incentivaram.

Aos meus pais, pela luta contra
muitas das minhas vacilações.

À minha mulher, que está a
meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Carol H. Collins, pela orientação e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, que colaborou e me incentivou até a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Harold M. McNair, pela acolhida no seu laboratório, no Virginia Polytechnic Institute, onde iniciamos este trabalho.

Ao amigo Celso Aparecido Bertran, pelas sugestões e por uma convivência excepcional nos trabalhos que desenvolvemos em conjunto.

A Profa. Dra. Concetta Kasheres, pela amizade demonstrada e pelo auxílio que nos prestou, cedendo-nos o uso de equipamento e materiais.

Aos diretores, professores e colegas do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas.

A UNESCO, pela bolsa concedida, que nos permitiu iniciar este trabalho.

S U M Á R I O

Agradecimentos -----	ii
Resumo -----	v
Abstract -----	vi
Apresentação -----	vii
Índice de figuras e tabelas -----	viii
1. INTRODUÇÃO. REVISÃO DA LITERATURA. OBJETIVOS-----	1 a 11
1.1. Análise de Perhalogenados por Cromatografia -	
Gasosa : Interesses e Revisão da Literatura -----	1
1.2. O Detector Por Ionização em Chama -----	5
1.3. Linearidade de Resposta no DIC : Efeito sobre o Méto- do da Padronização Interna, MPI -----	6
1.4. Tratamento dos Dados Cromatográficos e Outras Neces- sidades do Usuário de Cromatografia -----	8
1.5. Objetivos do Trabalho -----	11
2. ANÁLISE QUALITATIVA DE PERHALOGENADOS -----	12 a 21
2.1. Equipamento Utilizado -----	12
2.2. Testes Realizados com Colunas no DFI -----	13
2.3. Desenvolvimento do Método de Análise Qualitativa ---	15
2.4. Uso de Parâmetros Quantitativos como Métodos Auxí- liares de Identificação -----	15
2.5. Conclusões sobre a Análise Qualitativa -----	21
3. ANÁLISE QUANTITATIVA DE PERHALOGENADOS -----	22 a 131
3.1. Estudos Preliminares -----	22
3.1.1. Método de Preparo das Soluções -----	23
3.1.2. Método de Cálculo das Concentrações -----	24
3.1.3. Procedimento Experimental Cromatográfico -----	25
3.1.4. Resultados Obtidos -----	27
3.1.5. Uso do 1,1,4,4 Tetrabromobutano como Padrão Interno -----	34
3.1.6. Conclusões a Partir dos Resultados Preliminares --	34
3.2. Desenvolvimento do Método de Padronização Externa, MPE -----	39
3.2.1. Preparo das Soluções -----	41
3.2.2. Construção das Curvas de Calibração -----	45
3.2.2.1. Traçado das Curvas de Calibração do 4CE -----	46

3.2.2.2. Traçado das Curvas de Calibração do BCM -----	54
3.2.2.3. Traçado das Curvas de Calibração do TBM -----	57
3.2.2.4. Traçado das Curvas de Calibração do BTCM -----	62
3.2.2.5. Traçado da Curva de Calibração do 4 BE -----	66
3.3. Desenvolvimento do Método de Padronização Interna, MPI -----	68
3.3.1. Preparo das Soluções -----	68
3.3.2. Resultados do MPI aplicado às soluções isoladas -----	79
3.3.3. Resultados do MPI aplicado às misturas -----	97
3.3.4. Resultados dos Estudos de Ra X C -----	106
3.4. Discussão dos Métodos Quantitativos aplicados aos Perhaletos -----	121
3.4.1. Observações e Conclusões sobre o MPE -----	121
3.4.2. Observações e Conclusões sobre o MPI -----	122
3.4.3. Conclusões sobre o Método Analítico para Quantifica- ção dos Compostos Perhalogenados -----	130
4. ANÁLISE QUALITATIVA DE COMPOSTOS DO TIPO $C_xH_yX_z$ -----	133 a 188
4.1. Testes com várias colunas cromatográficas -----	133
4.2. Desenvolvimento do método de análise qualitativa -----	148
4.1.2. Reprodutibilidade dos tempos de retenção, t_R , e da retenção relativa, RR -----	148
4.3. Estudo da eficiência da coluna de 5% SE-30 -----	152
4.4. Estudo da tendência dos parâmetros de retenção na coluna de 5% SE-30 -----	156
4.5. Estudos com uma mistura de 10 componentes -----	167
4.6. Tratamento dos dados obtidos com MH-5 -----	169
4.7. Conclusões sobre a análise qualitativa dos $C_xH_yX_z$ ---	186
5. ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPOSTOS DO TIPO $C_xH_yX_z$ --	189 a 205
5.1. Aplicação do método de padronização interna ,MPI -----	189
5.2. Estudos de Ra X C para misturas de 1,2 DBE, 1B-C5, 1,2 DBP e 3 BM -----	200
5.3. Conclusões sobre o MPI -----	205
CONCLUSÕES FINAIS -----	206
APÊNDICE: Programas desenvolvidos para os cálculos -----	208
BIBLIOGRAFIA -----	217

R E S U M O

Métodos cromatográficos, para análise qualitativa e quantitativa de compostos bromados e/ou clorados, hidrogenados ou não, foram desenvolvidos.

Para os não hidrogenados as relações lineares entre os Tempos de Retenção e o número de átomos de bromo estabeleceram duas classes de compostos : CBr_xCl_y e $C_2Br_xCl_y$ ($x+y = 4$), que foram usadas para identificar vários compostos. Parâmetros quantitativos foram determinados usando um Detector por Ionização em Chama (DIC). Os que foram determinados para o Método da Padronização Interna (MPI) são característicos dos compostos e podem ser usados para aumentar a confiabilidade das identificações. Nos trabalhos quantitativos também foi usado o Método da Padronização Externa (MPE). O MPE permite o uso de interpolações analíticas, com as relações lineares de Área X Massa. Para o MPI, a relação Razão das Áreas X Razão das Massas ($R_a \times R_m$) é fortemente dependente da concentração da amostra e esta dependência é mais pronunciada para soluções dos compostos isolados do que para suas misturas. Propomos a existência de um efeito de concentração, que poderia ser explicado pela desativação de sítios ativos do material de empacotamento, por algum dos componentes das misturas. Também observamos que para alguns compostos a relação $R_a \times R_m$ não é linear, o que poderia ser o resultado de relações não lineares entre os fatores resposta da amostra e do padrão interno.

Para os compostos hidrogenados, as relações lineares e não lineares, observadas entre parâmetros de retenção e propriedades dos compostos, resultam em quatro classes : Br_xC_{4-x} , $nBr-C_x$, $Br(CH_2)_n$ e Br_x-C_3 . Dentro das duas primeiras classes as correlações de retenção são lineares, permitindo identificações tentativas dos seus compostos. Para os estudos quantitativos, o MPI aplicado para quatro dos compostos, representantes de cada uma das classes, demonstrou ser o método para quantificação. Três dos compostos têm um comportamento bem definido que permite interpolações gráficas.

Concluimos que o MPI é o mais adequado para as análises quantitativas, embora seja necessário usarem-se interpolações gráficas quando $R_a \times R_m$ não é linear, porque o estabelecimento do MPE exige um número muito elevado de dados, o que o torna pouco prático.

Outras relações que foram derivadas para estes compostos devem ser utilizadas para aumentar a confiabilidade dos dados quantitativos.

A B S T R A C T

Chromatographic methods for qualitative and quantitative analysis of brominated and/or chlorinated compounds, hydrogenated or not, were developed and evaluated.

For the non-hydrogenated compounds, linear relations between the Retention Time and the number of bromine atoms established two classes of compounds: CBr_xCl_y and $\text{C}_2\text{Br}_x\text{Cl}_y$ ($x + y = 4$); which were used to identify several compounds. Quantitative parameters were determined using a Flame Ionization Detector (FID). Those determined for the Internal Standardization Method (ISM) are characteristic of the compounds and may be used to enhance the reliability of the identifications. In the quantitative work we also used the External Standardization Method (ESM). The ESM permits the use of analytical interpolations from linear equations for the Area X Mass relations. For the ISM the Area Ratio X Mass Ratio ($\text{Ra} \times \text{Rm}$) is strongly dependent on the sample concentration and this dependence is more pronounced for the individual compounds than for their mixtures. We propose a concentration effect that could be explained in terms of deactivation of active sites of the packing by one of the components of the mixtures. We also observed that for some compounds the $\text{Ra} \times \text{Rm}$ curve is not linear, which could be explained in terms of a non-linear relation between sample and internal standard response factors.

For the hydrogenated compounds, both linear and non-linear relations of retention parameters to specific properties were observed, resulting four classes: $\text{Br}_x\text{C}_{4-x}$, $n\text{Br} - \text{C}_x$, $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ and $\text{Br}_x - \text{C}_3$. Within the first two classes the retention correlations are linear allowing tentative identification of the compounds. For the quantitative study the ISM applied to four of the compounds, representing each of the described classes showed that this method is adequate for quantification. Three of the compounds have linear $\text{Ra} \times \text{Rm}$ behaviour and the one which is non-linear has a well defined behaviour for graphic interpolations.

We conclude that the ISM is the most suitable for the quantitative analysis, although when $\text{Ra} \times \text{Rm}$ is not linear it is necessary to use graphic interpolations, since defining the ESM requires too many data, making the method tedious and not practical.

Other relationships which were derived for these compounds should also be applied to enhance the reliability of the quantitative data.

A P R E S E N T A Ç Ã O

Este trabalho originou-se de uma necessidade: a análise de compostos halogenados derivados de hidrocarbonetos, em solução em tetracloreto de carbono, para pesquisas do Grupo de Radioquímica do Instituto de Química da UNICAMP, do qual fazemos parte. Aliou-se à necessidade o nosso interesse pelo desenvolvimento de métodos cromatográficos analiticamente bem fundamentados, que estabelecessem as bases para análises qualitativas e quantitativas desses sistemas.

Com o propósito de melhor adequar as fases do trabalho com o resultado final desejado, isto é, métodos analíticos aplicados, separamos os halogenados em dois grupos, hidrogenados e não hidrogenados. Para estes dois grupos foram aplicadas técnicas cromatográficas de análise qualitativa e quantitativa, obtendo-se alguns resultados incomuns, que geraram a necessidade de maior aprofundamento do que o inicialmente esperado, no tocante ao estabelecimento de critérios de análise de dados, qualitativos e quantitativos.

Porque nos pareceu a estrutura mais adequada, os dados, resultados e conclusões estão apresentados na sequência: métodos qualitativos e quantitativos para os compostos não hidrogenados, seguidos da mesma sequência para os hidrogenados. Como, por razões experimentais, esta não foi a sequência usada no desenvolvimento dos trabalhos, existem seções com referências a dados e conclusões discutidas posteriormente (como a seleção de colunas para separação dos não hidrogenados, que se baseou em trabalhos com os hidrogenados). Outro aspecto para o qual pedimos a compreensão do leitor são as tabelas: foi necessário tratar os dados usando-se um microcomputador e utilizamos os resultados impressos por ele para confeccioná-las. Como os recursos alfa-numéricos da impressora são limitados vários caracteres apresentados não seguem a normalização internacional.

No capítulo de introdução deste trabalho não fizemos uma revisão abrangente sobre Cromatografia Gasosa, uma vez que na sua recente tese de Doutorado, Murta⁽⁴⁾ apresenta uma discussão bastante adequada do tema. As referências que citamos são suficientes para os esclarecimentos fundamentais.

ÍNDICE DE FIGURAS E DE TABELAS

Algumas das figuras e tabelas relacionam-se muito especificamente com o texto e, por isto, seus títulos originais seriam de pouca utilidade num índice. Nestes casos, consta deste índice, entre aspas e em letras minúsculas, o assunto geral de que tratam as figuras e tabelas.

Figura

2.1 - "cromatograma para análise qualitativa de perhaletos...	17
2.2 - Identificação de CBr_3Cl por Tempo de Retenção	18
2.3 - "identificações de $\text{CBr}_x\text{Cl}_y(x+y=4)$ por t_R "	19
3.1 - "separação e identificação de 4 perhaletos".....	25
3.2 - Esquema do método de injeção usado	26
3.3 - "métodos de cálculo de áreas"	27
3.4. " cromatograma típico de mistura de quatro perhaletos + nC-10 para MPI"	32
3.5 - "curvas Ra X Rm para quatro perhaletos".....	33
3.6 - "cromatograma típico da mistura de 5 perhaletos + s-TBB para MPI"	35
3.7 - "curvas Ra X Rm para cinco perhaletos"	36
3.8 - Acorr/m X n° da solução injetada	37
3.9 - Reprodutibilidade do parâmetro Acorr/m para o 4 CE	49
3.10- Curva de Calibração do 4. CE (1º experimento)	52
3.11- Curva de Calibração do 4 CE (2º experimento)	53
3.12- Curva de Calibração do BCM (1º experimento)	55
3.13- Curva de Calibração do BCM (2º experimento)	56
3.14- Reprodutibilidade do Parâmetro Acorr/m para o TBM	60
3.15- "resultados do MPE para o TBM"	62
3.16- "cromatograma típico usado para cálculos de áreas para o BTCN"	65
3.17- "resultados do MPE para o BTCM"	66
3.18- "resultados do MPE para o 4 BE"	68
3.19- Resultados do MPI para o BTCM isolado	89
3.20- Resultados do MPI para o 4 CE isolado	90
3.21- Resultados do MPI para o 4 CE / BTCM	91

3.22- Resultados do MPI para o BCM isolado - na coluna Apiezon L -	92
3.23- Resultados do MPI para o BCM isolado - na coluna OV-17/QF-1	93
3.24- Resultados do MPI para TBM isolado - áreas calculadas manualmente -	94 e 95
3.25- Resultados do MPI para TBM isolado - áreas calculadas eletronicamente -	96
3.26- Resultados do MPI para o 4 BE isolado	97
3.27- Resultados do MPI para o BTCM	102
3.28- Resultados do MPI para o 4 CE	103
3.29- Resultados do MPI para o BCM	104
3.30- Resultados do MPI para o TBM	105 e 106
3.31- Resultados do MPI para o 4 BE	107
3.32- Resultados de Ra X C para o BTCM	116
3.33- Resultados de Ra X C para o 4 CE isolado	117
3.34- Resultados de Ra X C para 4 CE/BTCM	118
3.35- Resultados de Ra X C para o BCM na coluna OV-17/QF-1 - com lavagem da agulha -	119
3.36- Resultados de Ra X C para o BCM na coluna OV-17/QF-1 - sem lavagem da agulha -	120
3.37- Resultados de Ra X C para o BCM - na coluna Apiezon L ..	121
3.38- Resultados de Ra XC para o TBM	121A
4.1 - "separações de $8 C_x H_y X_z$ numa coluna de Apiezon L	135
4.2 - "resolução de quatro $C_x H_y X_z$ numa coluna de Apiezon L" ..	139
4.3 - "resolução de 5 $C_x H_y X_z$ numa coluna de Apiezon L"	139
4.4 - "desempenho de duas colunas de Apiezon L para resolução de DBM/ CCl_4 "	140
4.5- "resolução de 5 $C_x H_y X_z$ numa coluna de OV-17/QF-1"	142
4.6 - "resolução de 5 $C_x H_y X_z$ numa coluna de Tenax GC"	143
4.7 - "resolução de 5 $C_x H_y X_z$ numa coluna de C-18-Porasil C ...	144
4.8 - "resolução de 5 $C_x H_y X_z$ numa coluna de Carbowax 400 m - Porasil C "	145
4.9 - "resolução de DBM/ CCl_4 numa coluna de Carbowax 400 M - Porasil C"	145
4.10- "resolução de 6 $C_x H_y X_z$ numa coluna de SE-30"	147
4.11- "resolução de 6 $C_x H_y X_z$ e nC-10 numa coluna de SE-30	150
4.12- "eficiência de uma coluna de SE-30 para separação de 6 $C_x H_y X_z$ "	153
4.13- Variação de AETP com o fluxo de gás de arraste na coluna 5% SE-30, sob duas velocidades de aquecimento	155

4.14-	"1,2 uL de MH-4 na coluna 5% SE-30; MH-4 = 8 C _x H _y X _z	157
4.15-	Significado de r ² = 0,9766 e 0,9820 para t _r XPE e t _R X NC dos nBr-C _x (r ² = Coeficiente de Correla- ção da Regressão Linear)	162
4.16-	Significado de r ² = 0,9975 para log RR X Pe dos nBr-C _x	163
4.17-	Significado de r ² = 0,9984 para RR X PE dos Br(CH ₂) _n Br.	164
4.18-	Significado de r ² = 0,9989 para log RR X PE dos Br _x C ₃	165
4.19-	Significado de r ² = 0,9990 para log RR X NC dos nBr-C _x ..	166
4.20-	1,1 uL de MH-5 na coluna 5% SE-30 (MH-5 = 9 C _x H _y X _z) ...	168
4.21-	Relações de Retenção Lineares dos Br _x C _{4-x}	184
4.22-	Relações de Retenção Lineares dos nBr-C _x	184
4.23-	Curvas Dt X NC e t _R X NC para os Br(CH ₂) _n Br	187
4.24-	Curvas Dt X NC e Dt X PE para os nBr-C _x	188
5.1	- "1,2 uL de P4.7 numa coluna de Apiezon L (P4.7 = 4 C _x H _y X _z e nC-10)	191
5.2	- Ra X Rm para o 1,2 DBE	193
5.3	- "1,3 uL da solução P5.4 numa coluna de Carbowax 20 M - (P5.4 = 1,2 DBE + nC-10 em CCl ₄) -	195
5.4	- "resultados do MPI para o 1,2 DBE - curvas Ra X Rm e R _h X Rm"	197
5.5	- "resultados do MPI para o 1,2 DBE - curvas (Acorr/m) X C e (hcorr/m) X C)	198
5.6	- Cromatograma típico para os Estudos de R _h X C para quatro C _x H _y X _z	201
5.7	- Curvas R _h X C para quatro C _x H _y X _z	203
5.8	- Resultados de R _h x C para quatro C _x H _y X _z	204

Tabelas

1.1	- "bibliografia para métodos de análise de halogenados....	4
2.1	- "padrões utilizados dos perhaletos"	14
2.2	- Colunas testadas para os perhaletos	14
2.3	- "tempos de retenção experimentais e interpolados para alguns C _n Br _x Cl _y "	20

3.1 - Soluções de Partida para MPI (dos perhaletos) -----	30
3.2 - Soluções usadas para MPI dos perhaletos -----	30
3.3 - "áreas corrigidas e Razões de Áreas para MPI dos perhaletos" -----	31
3.4 - "razões de massa para MPI dos perhaletos" -----	31
3.5 - Soluções de Partida para MPE (perhaletos) -----	41
3.6 - Soluções de 4 CE para MPE -----	42
3.7 - Soluções e BCM para MPE -----	43
3.8 - Soluções de TBM para MPE -----	43
3.9 - Soluções de BTCM para MPE -----	44
3.10- Soluções de 4 BE para MPE -----	44
3.11- Aplicação da Regressão Linear aos dados do 4 CE -----	47
3.12 -Dados para Curva de Calibração do 4 CE -----	51
3.13- Dados para Curva de Calibração do BCM -----	54
3.14- Dados para Curva de Calibração do TBM -----	58
3.15- Aplicação da Regressão Linear aos Dados do TBM -----	59
3.16- Dados para a Curva de Calibração do BTCM -----	64
3.17- Dados para a Curva de Calibração do 4 BE -----	67
3.18- Soluções estoque para MPI dos perhaletos em soluções individuais -----	70
3.19- BTCM : soluções de partida para MPI -----	71
3.20- 4 CE : soluções de partida para MPI -----	71
3.21- 4 CE : soluções de partida para MPI(2º experimento)---	72
3.22- BCM : soluções de partida para MPI -----	72
3.23 - TBM : soluções de partida para MPI -----	73
3.24- 4 BE : soluções de partida para MPI -----	73
3.25 - BTCM : soluções para MPI -----	74
3.26- 4 CE : soluções para MPI (1º experimento) -----	74
3.27- 4 CE : soluções para MPI (2º experimento) -----	75
3.28- BCM : soluções para MPI -----	75
3.29- TBM : soluções para MPI -----	76
3.30- 4 BE : soluções para MPI -----	76
3.31 - Mistura dos 5 perhaletos: Soluções estoque para MPI -	77
3.32- Mistura dos 5 perhaletos : soluções de partida para MPI -----	77
3.33- Mistura dos 5 perhaletos: soluções para MPI -----	78
3.34- Soluções dos 5 halogenados para estudo de Ra X C -----	79
3.35- BTCM isolado: dados para o MPI -----	81
3.36- 4 CE isolado : dados para o MPI -----	82

3.37- 4 CE/BTCM : dados para o MPI -----	83
3.38- BCM isolado (na coluna Apiezon L) : dados para MPI ---	84
3.39- BCM isolado (coluna OV-17/QF-1): dados para MPI -----	85
3.40-TBM isolado : dados para MPI (integração manual) -----	86
3.41- TBM isolado: dados para MPI (integração eletrônica)---	87
3.42- 4 BE isolado : dados para MPI -----	88
3.42A-Mistura dos 5 perhaletos -----	99
3.43- Parâmetros Ra/Rm para a mistura dos perhalogenados--	400
3.44- Parâmetros Acorr/massa para mistura dos perhaletos---	101
3.45- Dados para Ra X C para BTCM isolado -----	109
3.46--Dados para Ra X C para 4 CE isolado -----	110
3.47- Dados para Ra X C para 4 CE/BTCM -----	111
3.48- Dados para Ra X C para BCM (coluna Apiezon L) -----	112
3.49- Dados para Ra X C para BCM (coluna OV-17/QF-1)-----	113
3.50- Dados para Ra X C para o BCM na coluna OV-17/QF-1 com lavagem da agulha -----	114
3.51- Dados Para Ra X C para o TBM -----	115
3.52- Comparação dos resultados do MPI aplicado aos com- postos isolados e em mistura -----	124
4.1 - Padrões utilizados nos testes de colunas para os $C_xH_yX_z$ -----	136
4.2 - "colunas testadas para os $C_xH_yX_z$ " -----	137
4.3 - Reprodutibilidade dos Tempos de Retenção de $C_xH_yX_z$ --	449
4.4 - "reprodutibilidade dos tempos de retenção de 6 $C_xH_yX_z$ e nC-10 com diferentes fluxos de gás de arraste -----	451
4.5 - "reprodutibilidade das retenções relativas de 6 $C_xH_yX_z$ com diferentes fluxos de gás de arraste .----	151
4.6 - Dados de retenção obtidos com injeções de MH-4 -----	158
4.7 - Desvios Padrão Relativos dos Parâmetros de Retenção de MH-4 -----	159
4.8 - Valores Médios dos Parâmetros de Retenção da tabela 4.6 -----	159
4.9 - Coeficientes de Correlação de Relações de Retenção --	460
4.10- Decomposição do 1,4 DBB por ação do calor e de condi- ções cromatográficas -----	469
4.11- Tempos de Retenção e Parâmetros Derivados para os $C_xH_yX_z$ -----	172
4.12- Reprodutibilidade do Parâmetro Dt -----	173 a 175
4.13- Confiabilidade dos t_R selecionados a partir de Dt---	176

4.14-	Confiabilidade dos $\log t_R$ selecionados a partir de Dt	--179
4.15-	"confiabilidade das retenções relativas(RR) e dos log RR ... dos $nBr - C_x$	-----181
4.16-	"confiabilidade das retenções relativas (RR) e dos log RR ... dos $Br_x C_{4-x}$	-----182
4.17-	Coeficientes de Correlação para Relações de Retenção	---183
4.18-	Equações das Retas selecionadas da tabela 4.17	-----483
5.1	; Soluções usadas para MPI dos $C_x H_y X_z$	-----489
5.2	- Razões de Área e Razões de Massa para as curvas Ra X Rm	-----190
5.3	- "equações das curvas Ra X Rm para 4 $C_x H_y X_z$ "	-----192
5.4	- "Ra e Rm para soluções de 1,2 DBE/ CCl_4	-----194
5.5	- "Ra eletrônico e manual, e R_h para o 1,2 DBE"	-----196
5.6	- Equações de curvas obtidas dos dados da tabela 5.5	----196
5.7	- Áreas e Alturas Corrigidas para o 1,2 DBE	-----199
5.8	- Concentrações e R_h para os estudos de $R_h \times C$	-----202
5.9	- Valores de R_h/m para quatro $C_x H_y X_z$	-----203

INTRODUÇÃO. REVISÃO DA LITERATURA. OBJETIVOS.

1.1 - Análise de Perhalogenados por Cromatografia Gasosa : Interesses e Revisão da Literatura

O objetivo-fim deste trabalho foi desenvolver métodos de análise qualitativa e quantitativa, por Cromatografia Gasosa, para compostos clorados e/ou bromados, hidrogenados e não hidrogenados, derivados de hidrocarbonetos. A aplicação mais imediata de tais métodos é no estudo de sistemas radioquímicos, que são o objeto de programas de pesquisa em andamento no nosso Grupo de Pesquisa em Radioquímica, ou de projetos futuros e já planejados.

Entre os sistemas radioquímicos que apresentam interesse de pesquisa para esse Grupo, podemos citar as reações induzidas por radiação gama e por reações de átomos quentes em misturas como $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$ ⁽²⁴⁾, Br_2/CCl_4 ^(12,25) e $\text{CHBr}_3/\text{Br}_2$ ⁽⁴⁾. A identificação e quantificação dos produtos dessas reações é fundamental para os projetos em que se pretendem caracterizar as referidas reações. Excelentes opções para tais análises são a Cromatografia Gasosa e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, por causa da confiabilidade, seletividade e sensibilidade que se consegue com o instrumental destas técnicas.

Do ponto de vista cromatográfico, sistemas químicos como os citados apresentam grande interesse, pela multiplicidade de técnicas a serem utilizadas no sentido de otimização do método analítico, que vai desde a escolha de colunas adequadas, até a comparação das eficiências de detectores e o estudo de interferências.

A título de exemplo, conforme as condições e o tipo de irradiação a que se submeta um sistema como $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$, podem ser formadas

misturas complexas, de compostos como CCl_4 , CBrCl_3 , CBr_2Cl_2 , CBr_3Cl , C_2Br_4 , C_2Cl_4 , C_2Br_6 , $\text{CCl}_3\text{-CBr}_3$, etc. Tais misturas podem ser de difícil processamento por Cromatografia Gasosa : os pontos de ebulição podem variar bastante ($76,5^\circ\text{C}$ para o CCl_4 , 226°C para o C_2Br_4), alguns compostos, devido ao elevado número de átomos de bromo (C_2Br_6) podem possuir instabilidade térmica, alguns tem polaridade elevada, outros, devido ao bromo são bastante polarizáveis. Além disto, alguns destes compostos têm reatividade química elevada, havendo indícios^(24,26) de reações dentro da coluna cromatográfica.

Ainda do ponto de vista cromatográfico, outro aspecto de grande interesse é o de detecção. No caso do $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$ irradiado, já que os compostos formados são não hidrogenados, o uso de um Detector por Ionização em Chama, DIC, deve ser cuidadosamente estudado, porque é de se esperar pouca sensibilidade. Para os nossos estudos, dispunhamos de outro detector: Detector Por Fotoionização, DFI. Como destes dois detectores o DIC é o de maiores estabilidade, faixa de linearidade de resposta e facilidade de manuseio⁽¹⁵⁾, é importante explorarmos extensivamente a possibilidade de se executarem as quantificações com ele. Mais se justifica esta orientação, porque o sistema $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$ não foi o único com que trabalhamos e nos outros existe grande possibilidade de formação de halogenados hidrogenados.

O interesse por esta linha de pesquisa também justifica-se pelo fato de não existir na literatura consultada, entre 1962 a 1983, um número relevante de trabalhos sobre análises qualitativa e quantitativa de misturas de bromados e/ou clorados como as descritas anteriormente. Na tabela 1.1 estão relacionados os artigos mais relevantes dentre os consultados. O primeiro desses artigos foi o de maior utilidade para os testes preliminares de colunas, contudo, pouco dele pode ser aproveitado no desenvolvimento do método quantitativo, pois os autores usaram um Detector por Condutividade Térmica, DCT, e operaram na faixa de detecção de microgramas, e nos interessava trabalhar a nível de nanogramas, ou menos.

A diferença entre as quantidades de amostra para um DCT e para um DIC ou DFI nos fez suspeitar da adequação, para as nossas análises, de uma coluna similar à usada neste artigo, por que para pequenas amostras ativas os efeitos de cauda dos picos são mais pronunciados. Como se verá no capítulo 4., foi tentada uma coluna de OV - 101 (similar às SE - 30) e não conseguimos bons resultados.

Os outros quatro artigos são menos úteis: ou prevalecem os compostos clorados^(11,17,30), ou os compostos pertencem a matrizes diferentes das dos nossos sistemas^(11,16), ou foram usados detectores e condições de operação que não podíamos reproduzir^(16,30). O que se pode extrair da tabela 1.1 é que existe uma preferência pelo uso de fases estacionárias de baixa polaridade (SE-30, OV-1, SF-96), que o DCE parece ser o detector mais adequado para detecções de nanogramas e que as quantificações foram feitas usando-se Curvas de Calibração, ao invés de Padronização Interna - esta última tendência deve se relacionar com a complexidade das matrizes, pois, sempre que possível, é preferível usar a Padronização Interna. Outros artigos consultados,⁽²¹⁻²⁶⁾ tratam da identificação de bromados e bromados-clorados em sistemas bastante diferentes dos que nos interessam.

Portanto, relativamente à análise quantitativa, trabalhamos num desenvolvimento completo de método, estudando: (a) - qual o melhor critério para os cálculos (Padronização Externa ou Padronização Interna); (b) a reprodutibilidade do método escolhido; (c) as interferências de impurezas do solvente e de reagentes; (d) comparar, se possível, os resultados obtidos por métodos manuais de cálculo de áreas de picos com métodos eletrônicos; (e) as faixas de detecção úteis; (f) entre os detectores DIC e DFI, qual o mais conveniente.

Expostos os enfoques e os problemas que se pode esperar na análise quantitativa, restam os de identificação.

Não dispondo de um sistema CG-EM, os métodos de identificação mais comuns baseiam-se nas igualdades de tempos ou volumes de retenção das espécies separadas com os padrões de boa qualidade. Dificilmente poderíamos dispor de um elenco de padrões adequado, uma vez que o objetivo é a análise cromatográfica gasosa de sistemas resultantes de reações químicas desconhecidas. Portanto, a nossa tarefa foi a de procurar correlacionar dados de retenção, na tentativa de estabelecer tendên-

TABELA 1.1 - Características relevantes da bibliografia consultada.

Ref.	COMPOSTOS / MATRIZ	COLUNA	DETEC TOR	FAIXA DE DETECÇÃO	PICOS	MÉTODO QUANTITATIVO
5	23 $C_xCl_yBr_zH_n$, $x=1-4$, $y=0-4$, $z=0-3$ / $nC5,m-xi$ leno	10% SE-30/DIA- TOPORT -S; 2m; 1/4"; aço inox	DCT	0-40 ug 50-500 ug	simétr. resol- vidos.	Curva de Calibração
4	CCl_4 , CCl_3Br , CBr_4 , C_2Cl_6 , C_2Br_6	20% SP-2100 + 0,1% CBX 1500/ Chromosorb WHP, 1,5 m, 3 mm, vidro	DFI DIC	10-100 ug	simétr. resolv. Calibr.	Curva de Calibr.
6	17 $C_xCl_yBr_zH_n$, $x=1-2$, $y=0-3$, $z=0-3$ / ar	10% SF-96/Chrom sorb W; 3 m; 6 mm; aço inox.	DCE Ni-63	não espe- cificada	simétr. alguns n resol.	-
7	$CHCl_3$, CCl_4 , CH_2Cl_2 , $C_2H_4Br_2$, C_2Cl_4 , $C_2H_4Cl_2$ / acetona	15% OV-17 /Chr Chromosorb WHP 3,6 m; 4 mm, vidro	DCE Ni-63	ng	simétr. alguns n resolv.	Curva de Calibr.
8	C_2H_5Br , $CHCl_3$, CCl_4 /	3% OV-1/Supelco port; 2 m; 1/8" aço inox.	DIC ^a	-	-	-
9	CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_2Cl_4 , C_2HCl_5 , C_2Cl_6	30% DC-11/Chro mosorb W; 2,5 m 1/8"; aço inox.	DIC	0,5 - 2,5 ug	simétr. resolv.	Curva de Calibr.

a - DIC modificado para identificação usando o Teste de Beilstein

cias entre compostos de séries similares, que permitam identificar outros compostos de cada série ou, pelo menos, a série. Ainda relacionada com o desenvolvimento e a aplicação dos métodos analíticos qualitativos e quantitativos, existe a consideração, já citada, da possibilidade de reações de alguns dos compostos dentro da coluna. Em princípio, tais reações poderiam ocorrer entre os compostos, entre os compostos e a fase estacionária, entre os compostos e o suporte. Elas também podem depender do material do tubo da coluna cromatográfica: aço inoxidável, vidro Pirex comum, vidro Pirex silanizado, etc. Testamos suportes inertes, colunas com fases estacionárias quimicamente ligadas e totalmente apolares.

1.2 - O Detector por Ionização em Chama

Este é o detector mais comumente usado em CG, porque ele possui características de desempenho que o tornam muito conveniente. Entre estes Sullivan⁽¹⁵⁾ destaca: resposta a praticamente todos os compostos orgânicos com, grosseiramente, a mesma intensidade; não responde a impurezas comuns aos gases de arraste, como o CO₂; é pouco dependente dos efeitos de alteração de fluxo ou temperatura; permite uma linha de base muito estável, se acoplado a um bom sistema eletrônico; tem uma faixa de linearidade que pode ir a 10⁸.

A sua concepção é muito simples e o detector é muito robusto: o combustível, H₂, misturado ao efluente da coluna é dirigido para o tubo do queimador, por fora é admitido o comburente, ar. A base do queimador é um dos eletrodos, geralmente o cátodo, e acima da chama está o outro eletrodo, o coletor. A descarga dos íons formados na chama gera correntes pequenas, que precisam ser amplificadas; por isto, o sinal do detector alimenta um eletrômetro de grande capacidade de amplificação: ganhos entre 10⁹ e 10¹² AFE para produzir picos de 1 mV em 100% da escala.

Condições rígidas de projeto são necessárias para que se disponha de uma chama estável - uma tecnologia já dominada⁽¹⁵⁾ de forma que pode-se confiar na qualidade dos DIC comercializados.

Os mecanismos de combustão e ionização numa chama de H_2/ar são complexos - em uma revisão de 1981, Bocek e Janak⁽⁷⁾ citam mecanismos com mais de 14 reações para alguns dos processos, como o de Transferência de Carga Positiva. Para hidrocarbonetos admite-se⁽¹⁵⁾ que a ionização ocorra depois das rupturas da molécula terem formado radicais CH :



Esta reação justifica as observações frequentes de que a resposta de um DIC é proporcional ao número de carbonos na molécula de um hidrocarboneto saturado. Ela também justifica porque compostos com heteroátomos não seguem esta tendência: alguns dos átomos de carbono não formariam os radicais CH. Esta é uma observação muito importante no contexto de nosso trabalho, porque observamos comportamentos do Método da Padronização Interna para perhaletos não hidrogenados e para o $CHBr_3$, que indicam variações dos seus fatores de resposta no DIC em função da concentração de suas soluções. Segundo⁽⁷⁾ este comportamento deveria ser esperado pois os halogênios têm o efeito de supressores de chama.

1.3 - Linearidade de Resposta no DIC : Efeito sobre o Método da Padronização Interna, MPI

É comum nos livros texto de cromatografia a afirmação de que o comportamento do parâmetro Razão das Áreas (entre amostra e um padrão interno) versus Razão das Massas (amostra e padrão interno) é linear^(10,15,23). Deve-se entender que esta afirmação aplica-se ao caso ideal de uso do DIC em Padronização Interna, isto é, para compostos orgânicos hidrogenados, usando-se como padrão interno uma substância similar, cromatograficamente, com a amostra. Dadas as características do DIC para compostos orgânicos, é de se prever que os fatores resposta da amostra e do padrão interno sejam similares e que, nestas circunstâncias, $R_a \times R_m$ é realmente uma reta, que passa pela origem dos eixos coordenados. Contudo, esta pode não ser a situação quando amostra e padrão interno são cromatograficamente diferentes. Vários destes casos foram estudados por Shatkey^(27,28,29), que

discute a não linearidade de curvas $R_a \times R_m$. Shatkay demonstrou com estudos bastante extensos (alguns realizados com mais de 400 cromatogramas) a dependência de R_a com a concentração do dimetilmetilfosfonato, usando dodecano como padrão interno. A explicação de tais resultados é simples: enquanto as R_m são valores que só dependem da exatidão com que se preparam as soluções padrão, podendo ser controladas de forma a variarem linearmente com as diluições, as R_a são dependentes das áreas obtidas nos cromatogramas. Por sua vez, estas áreas, A_i , originam-se no detector e se relacionam com a quantidade de amostra, q_i , pelo Fator de Resposta, f :

$$A_i \propto f_i \cdot q_i \quad \text{Eq. 1.2}$$

de modo que a razão entre as áreas da amostra e do padrão interno só poderá se correlacionar linearmente com as R_m se os fatores de resposta, f_i e f_p , se relacionarem por uma constante :

$$f_i = k \cdot f_p \quad \text{Eq. 1.3}$$

Portanto, para $f_i \neq k f_p$, $R_a \times R_m$ não é linear. Shatkay descreve métodos para a determinação da função $R_a = f(R_m)$ ⁽²⁹⁾ por meio de métodos computacionais e apresenta a equação obtida para o sistema éster/dodecano acima comentado.

1.4 - Tratamento dos Dados Cromatográficos e outras necessidades do usuário de Cromatografia

O melhor uso que se pode fazer da Cromatografia é para Análise Quantitativa, na qual a técnica é poderosíssima. Várias de suas características podem ser destacadas para justificar esta afirmação, e um tratamento muito apropriado pode ser encontrado na referência __, capítulo 4; provavelmente as características próprias da Cromatografia mais destacadas sejam : a disponibilidade de um grande número de detectores, alguns extremamente seletivos, e muitos bastante sensíveis; a outra é o fato destes detectores serem acoplados a uma excelente técnica de separação, que permite, em princípio, analisarem-se os compostos livres de interferências.

Como técnica de Análise Qualitativa, a Cromatografia é, no máximo, sofrível ^(15,23) porque os parâmetros de retenção geralmente usados para as identificações, por correlações do tipo Tempo de Retenção X Pontos de Ebulição, Tempos de Retenção X Número de átomos de bromo nos CBr_xCl_y , etc, são extremamente sensíveis a variações de temperatura e fluxo do gás de arraste -- Kaiser ⁽¹⁸⁾ cita que 0,1°C de oscilação na temperatura do forno da coluna altera o tempo de retenção de 1%; isto significa, por exemplo, 16,25 min passarem a 16,09 min ou 16,41 min, o que é mais que suficiente para confusão entre picos que eluem próximos. Um tratado muito bom sobre os usos de Cromatografia Gasosa para identificações é o livro de Leathard e Shurlock, "Identification Techniques in Gas Chromatography" ⁽²²⁾.

Na prática, a Cromatografia é usada com os dois propósitos: quantificação e identificação - ao que parece, segundo a nossa experiência, é usada demaís como técnica qualitativa. Pior do que isto, mesmo quantitativamente, a Cromatografia é utilizada sem o cuidado fundamental que se deve ter com Métodos Analíticos: o estabelecimento de sua confiabilidade e a explicitação das incertezas das grandezas de partida (concentrações de soluções, dos volumes injetados, das áreas dos picos). Qualitativamente a situação não é melhor: não é incomum que os efeitos de temperatura e fluxo do gás de arraste sobre os tempos de retenção sejam desconhecidos e que compostos sejam identificados ! comparando-se um tempo de retenção obtido com

valores citados na literatura, com a justificativa de que foram usadas as "mesmas" coluna, temperatura, fluxo, detector, etc. Os "Possíveis Fontes de Erro" em Cromatografia Gasosa foram tratados por McNair e Bonelli⁽²³⁾, e é um assunto que deve ser lido, antes de se iniciar um trabalho em Cromatografia.

McNair e Bonelli⁽²³⁾ e outros autores^(2,15,18) destacam a necessidade do uso de métodos estatísticos para caracterizar dados e resultados cromatográficos, assim como um método desenvolvido. Isto também é fundamental. Certamente a aplicação de métodos estatísticos para fundamentar um método não o tornaria infalível, mas a prática da sua fundamentação, além da sua necessidade intrínseca à expressão de resultados, certamente de envolveria nos usuários o respeito adequado pelas limitações.

A estatística aplicável à Cromatografia não é mais complexa do que aquilo que é, em geral, aconselhável para trabalhos analíticos. É possível caracterizar todos os parâmetros pela Estimativa do Desvio Padrão⁽¹⁸⁾, os ajustes de relações lineares podem ser feitos por Regressão Linear⁽²⁾, as rejeições de resultados e o estabelecimento de seus limites de confiabilidade podem ser obtidos por métodos clássicos, como o do Valor Q⁽¹⁸⁾ e o Teste t de Student⁽¹³⁾. Para a construção de Curvas de Calibração, seja pelo Método da Padronização Externa ou pelo da Padronização Interna, 4 a 6 injeções da amostra por ponto dos gráficos são suficientes para garantir confiabilidade na aplicação dos métodos estatísticos. Uma série de artigos publicados por R. Kaiser⁽¹⁸⁾ são excelente fonte de discussão destes critérios.

Um dos maiores obstáculos em quantificação é estimar a incerteza de áreas de picos, porque existem poucos dados na literatura. McNair e Bonelli⁽²³⁾ avaliam em cerca de 5% o EDPR para áreas obtidas por triangulação e menos de 0,5% o de áreas obtidas por integração eletrônica. Segundo vários autores^(10,15) o uso das alturas de picos é mais adequado do que o de áreas calculadas manualmente, pela razão óbvia de que só se mede o parámetro de menor desvio relativo: a altura. Os dois métodos manuais são sujeitos a erros, do equipamento e do operador, que devem ser conhecidos; para isto recomendamos o artigo de D.L. Ball e W. E. Harris "Experimental Evaluation of Indeterminate Error in Height-Width and Height-Only Measurements of Chromatographic Peaks", ref. (4). Quanto aos métodos eletrônicos, os

problemas podem ser ainda maiores, porque só se pode confiar nos resultados desde que se tenha uma noção de como foi montado o "software" de tratamento dos dados - admitindo-se que o integrador eletrônico esteja adequadamente interfaceado com o cromatógrafo. Nós tivemos a oportunidade de uma experiência interessante: "obtivemos" melhores resultados, em termos de reprodutibilidade, para áreas calculadas manualmente relativamente às correspondentes áreas integradas eletronicamente. Analisando os resultados concluímos ser impossível que eles fossem devidos às flutuações dos volumes injetados; posteriormente descobrimos que a falha era nossa: não tínhamos preparado a amostra como era necessário para a lógica da máquina, isto é, o seu método de definir a linha de base inclinada para picos sobre a cauda do solvente exigia o uso de um padrão interno de concentração constante.

Uma última observação geral, equivalente à anterior para os integradores eletrônicos, diz respeito ao conhecimento do equipamento com que se trabalha. A ênfase para isto é destacada por Deams⁽¹³⁾, quando ele afirma que de cromatógrafos testados, nenhum era confiável em termos de resposta em faixas amplas de concentração. Portanto, a linearidade de resposta do equipamento e a validade de fatores resposta listados na literatura para equipamentos similares deve ser testada, para não nos arriscarmos a relatar resultados incorretos, apesar de terem sido tomados todos os cuidados de tratamento dos dados e resultados que, por serem estatísticos, expressam a confiabilidade em termos de desvios (Erros Indeterminados, ou Aleatórios), mas não contemplam a avaliação dos Erros Sistemáticos, ou Determinados que se originem de um funcionamento inadequado do equipamento.

1.5 - OBJETIVOS DO TRABALHO

1) Desenvolver métodos cromatográficos, por Padronização Externa e por Padronização Interna, para análise quantitativa de perhalogenados hidrogenados e não hidrogenados derivados de hidrocarbonetos, usando um Detector por Ionização em Chama.

2) Comparar as aplicabilidades dos dois métodos desenvolvidos, para decisão de qual o mais conveniente para uso.

3) Estabelecer as quantidades mínimas detectáveis dos referidos compostos, conforme o método quantitativo empregado.

4) Desenvolver métodos cromatográficos, para Análise Qualitativa, de perhalogenados hidrogenados e não hidrogenados, derivados de hidrocarbonetos, baseados em correlações de parâmetros de retenção com propriedades dos compostos. Estabelecer se estes métodos são adequados para identificações de compostos e/ou de séries de compostos de comportamentos similares.

5) Estabelecer a relação entre parâmetros quantitativos derivados do Método da Padronização Interna e as identidades dos compostos, para usá-los como método auxiliar/complementar nas análises qualitativas.

6) Estabelecer uma sistemática de processamento dos dados que defina adequadamente a confiabilidade dos métodos quantitativos e qualitativos e que defina os casos em que interpolações analíticas possam ser feitas e os casos em que é necessário fazê-las graficamente.

7) Propor aplicações dos métodos desenvolvidos para o estudo de problemas químicos relevantes.

ANÁLISE QUALITATIVA DE PERHALOGENADOS

Os estudos do método qualitativo para estes compostos foi desenvolvido com um Detector por Fotoionização, DFI⁽⁶⁾ enquanto estudos paralelos eram realizados para os métodos quantitativos num outro cromatógrafo equipado com um DIC. Quando nos dois cromatógrafos usamos colunas similares (coluna 6 da tabela 2.2) os compostos tiveram comportamentos similares, em termos da ordem de eluição. Portanto, concluímos que os resultados obtidos no DFI aplicar-se-iam no DIC.

2.1 - Equipamento utilizado

Cromatógrafo Varian, série 1400 equipado com DFI

Detector por Fotoionização, HNu, modelo PI 52 operando com lâmpada de 10,2 eV.

Registrador Servogor, modelo RE 541.6.34

Cromatógrafo Finnigan/Varian, modelo 9503-01-200-20-1 de forno vertical, equipado com DIC.

Seringa Hamilton, de 10,0 uL, modelo 701

Seringas Hamilton, tipo "Gas-Tight", de 100,0 uL e 250,0 uL.

Balão volumétrico calibrado de 1,00 ± 0,01 ml

Balão volumétrico calibrado de 5,02 ± 0,01 ml

Balão volumétrico calibrado de 10,0 ± 0,1 ml

2.2 - Testes realizados com Colunas no DFI

Alguns dos possíveis produtos das reações induzidas por radiação gama, ou reações de átomos quentes, no sistema $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$, estão relacionados na tabela 2.1. Inicialmente procuramos testar o desempenho de colunas similares às usadas por Murta⁽²⁴⁾. A irregularidade observada entre sucessivas separações cromatográficas nos fez suspeitar de que a adaptação do DFI ao cromatógrafo Varian 1400 poderia não ser adequada para quantidades injetadas inferiores às usadas por Murta, por causa do volume morto existente na linha de conexão entre a coluna e o DFI. Modificamos a montagem original com os objetivos de : (a) a diminuição do volume morto da conexão coluna-DFI; (b) adaptar o DFI tanto para o uso de colunas de 1/8 pol quanto 1/4 pol; (c) trazer o DFI para mais perto do forno do cromatógrafo e permitir que o aquecimento da conexão coluna-DFI fosse feito pelo forno do cromatógrafo. Foi necessário modificar a parede do forno na qual instalamos o DFI; projetar um sistema rígido para imobilização da conexão coluna-DFI e que pudesse ser aquecido juntamente com o forno, para ter homogeneidade de temperatura, principalmente quando se usa temperatura programada; projetar uma conexão coluna-DFI com volume morto desprezível e que permitisse o uso de colunas de vidro.

Neste sistema testamos as colunas 1 a 6 da tabela 2.2, com soluções dos produtos da tabela 2.1 em CCl_4 .

A melhor coluna foi a de 10% Apiezon L sobre suporte tratado com o Redutor de Caudas, KOH. Esta coluna, após condicionamento exaustivo, passou a apresentar um nível de sangramento perfeitamente adequado para análises com o DFI, o que não ocorreu com as colunas de números 1,2 e 5 da tabela 2.2.

Tabela 2.1 - Padrões utilizados no desenvolvimento dos métodos cromatográficos.

NOME	FÓRMULA	SIGLA	PE °C	PM	(g/ml)
tetracloreto de carbono	CCl_4	TCM	76,5	153,82	1,594
tetrabromometano	CBr_4	TBM	189,5	331,7	2,96
bromotriclorometano	CBrCl_3	BTCM	104,7	198,3	2,01
tetracloroetileno	C_2Cl_4	4CE	121,1	165,83	1,62
dibromodiclorometano	CCl_2Br_2	BCM	150,0	242,7	2,42

(a) Dados do Aldrich Catalog-Handbook of Org. & Biochem.
1975-76

Tabela 2.2 - Colunas utilizadas para separação das misturas de perhalogenados

1	20% SP 2100 + 0,1% CWX 1500 / Supelcoport 100 - 120 mesh; 2 m , 1/4" DE , 2 mm DI ; vidro
2	20% SP 2100 + 0,1% CWX 1500 / Supelcoport 100 - 120 mesh; 2 m , 1/8" ; aço inoxidável
3	10% SE 30 / Chromosorb W HP 80 - 100 mesh ; 2 m , 1/8" ; aço inoxidável
4	15% DEGS / Chromosorb P NAW , 2m , 1/8" ; aço inoxidável
5	3 % SP 2100 / Supelcoport 100 - 120 mesh; 2 m , 1/8 " , aço inoxidável
6	10% Apezon L - 2 % KOH / Chromosorb W HP 100 - 120 mesh; 2,3 m , 1/8" ; aço inox. ^(a)
7	1,5% OV-17 - 1,95% QF-1/ Anakrom ABS 80-100 mesh- 2 m ; 2 mmDI ; vidro silanizado ^(b)

(a) Duas colunas similares, uma usada no DIC, outra no DFI

(b) Coluna só usada no DIC

2.3 - Desenvolvimento do Método de Análise Qualitativa

As análises de misturas sintéticas dos padrões da tabela 2.1 mostraram que na coluna de Apiezon L os seis compostos eluem bem resolvidos, nas condições descritas na figura 2.1. A partir destes resultados tentamos várias correlações - do tipo das usadas para os halogenados hidrogenados; vide capítulo 4 - e verificamos que plotando-se os Tempos de Retenção, t_R , versus o número de átomos de bromo nos perhalogenados do tipo CBr_xCl_y , o CCl_4 (TCM), o CCl_3Br (BTCM), o CCl_2Br_2 (BCM) e o CBr_4 (TBM) alinham-se numa reta que sugeria que o CBr_3Cl poderia ser interpolado a partir do tempo de retenção - vide figura 2.2. A partir desses resultados, e pelo fato de não dispormos do CBr_3Cl puro, foi feito o aquecimento, a $230^\circ C$, de uma solução de TBM em CCl_4 , de composição 3:100 massa/massa, conforme a figura 2.1. A solução resultante desse aquecimento foi cromatografada, gerando o cromatograma da figura 2.1; nele, o pico número 6 possui um tempo de retenção que coincide muito bem para o esperado para o CBr_3Cl , como indicado na figura 2.2.

Após o resultado animador para os CBr_xCl_y , foi tentada uma correlação similar para uma série de compostos do tipo $C_2Br_xCl_y$ ($x + y = 4$) representados pelos compostos indicados na figura 2.3. Esta figura é, em princípio, muito menos confiável que a figura 2.2, porque representa uma reta que passa por dois pontos reais, isto é, para o C_2Cl_4 e para o C_2Br_4 - os únicos padrões que dispunhamos. Contudo, ela revela uma boa correlação entre os tempos de retenção dos compostos de 1, 2 e 3 átomos de bromo e os tempos de retenção dos picos número 5, 7 e 9 da figura 2.1. Por isto, tentativamente, atribuímos estes picos conforme a tabela 2.3 (vide p.3).

2.4 - Uso de Parâmetros Quantitativos como Métodos Auxiliares de Identificação

Parâmetros quantitativos obtidos com detectores seletivos, associados a dados de retenção podem, em muitos casos, possibilitar uma identificação completa de espécies cromatografadas⁽²²⁾; neste caso, a especificidade de resposta do detector a alguma

propriedade, inclusive estrutural da espécie, completa-se com o parâmetro de retenção. Este não é o caso com detectores universais, como se pode considerar um DIC para compostos orgânicos hidrogenados. Contudo, no desenvolvimento de métodos quantitativos para os perhalogenados, observamos comportamentos incomuns para alguns deles, quando submetidos ao Método da Padronização Interna. Este assunto será extensivamente tratado no capítulo 3, que deve servir de referência para os comentários que seguem.

Por causa destes comportamentos incomuns, como a não linearidade das curvas Razão de Áreas X Razão das Massas, propomos que alguns deles possam servir de auxiliares para identificações, se usados em conjunto com os dados de retenção. Por exemplo, para o BCM, tanto para sua solução em CCl_4 (isolado), quanto quando está misturado aos demais perhalogenados, nas faixas de concentração consideradas, uma única equação de reta descreve o seu comportamento no MPI; obviamente esta equação é um parâmetro típico desse composto, uma afirmação que é consubstanciada pelo fato de que ao serem plotadas as suas razões R_a/R_m versus a concentração, obtém-se graficamente um valor constante de 0,044. Para o 4CE, o comportamento no MPI deixa dúvidas de se ele é linear ou não. Contudo $(R_a/R_m) \times C$, obtido graficamente, tem o mesmo valor (0,167), tanto para uma solução do composto misturado com BTM quanto para a sua mistura com os demais perhalogenados. Para o TBM, que tem $R_a \times R_m$ de comportamento nitidamente não linear, a relação $(R_a/R_m) \times C$ tem um comportamento linear, com um coeficiente de inclinação da reta que se repetiu em experimentos diferentes. Da mesma forma, o 4BE possui $(R_a/R_m) \times C$ constante, igual a 0,08, que se repete em experimentos diferentes.

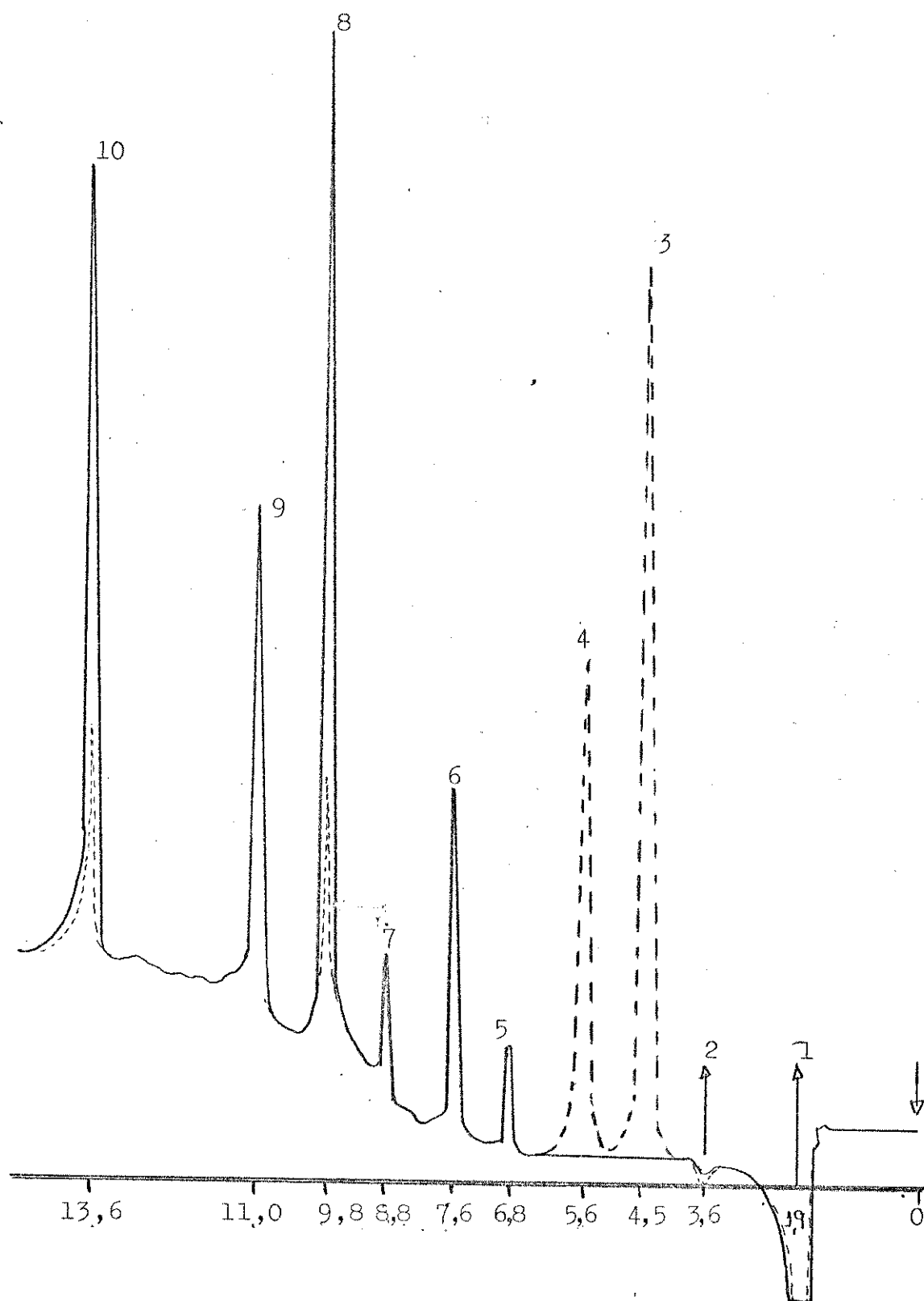


Figura 2.1 Cromatogramas : linha cheia - solução de $\text{CCl}_4/\text{CBr}_4$ (100:3 m/m) aquecida a 230°C por 30 min (em âmpola selada sob vácuo); linha tracejada - solução dos respectivos compostos. Detector: PID; Col: Apiezon L 10% + 2% KOH / Chromosorb WHP 100/120 mesh; 1,5 m. Temperaturas: Coluna : $60\text{--}160^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$; INjetor : 170°C ; PID : 200°C

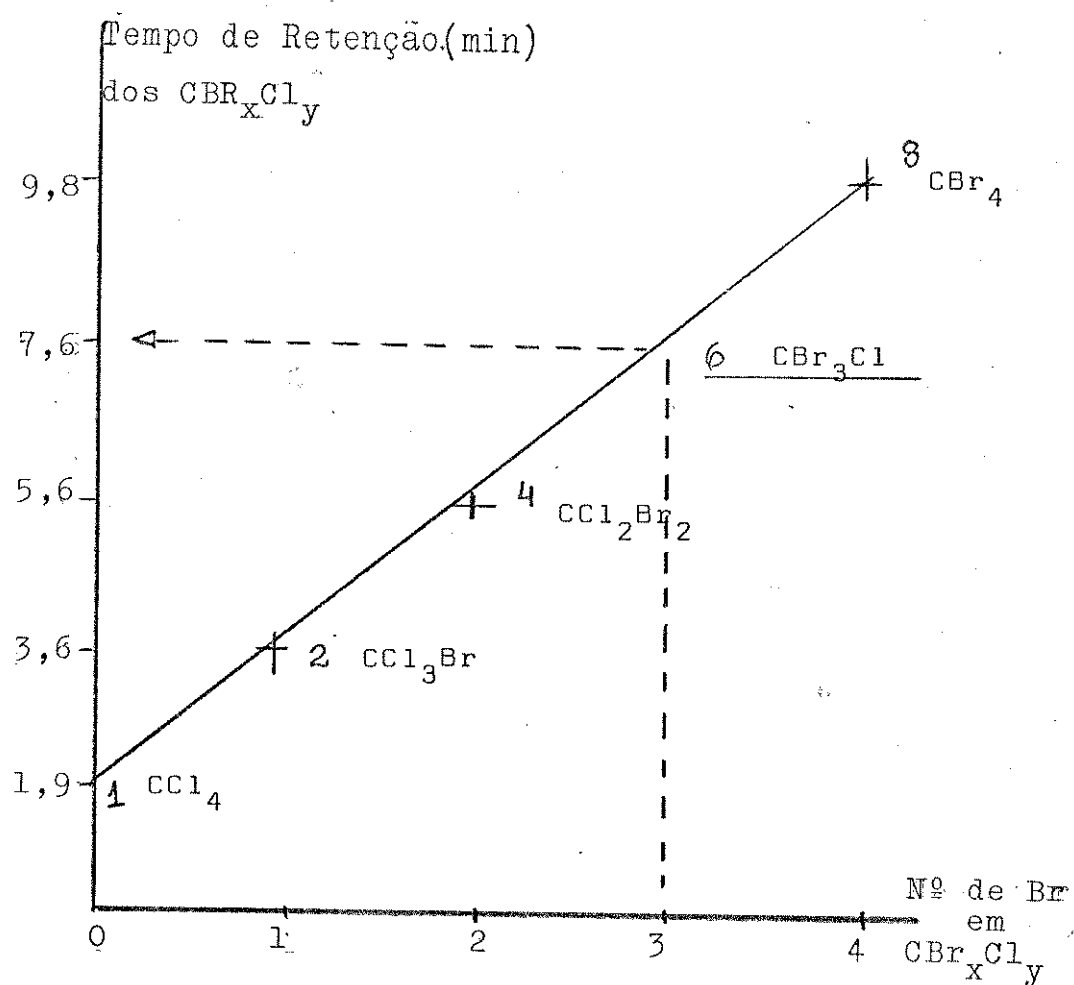


Figura 2.2 - Identificação do CBr_3Cl pela correlação dos tempos de retenção da série CBr_xCl_y .

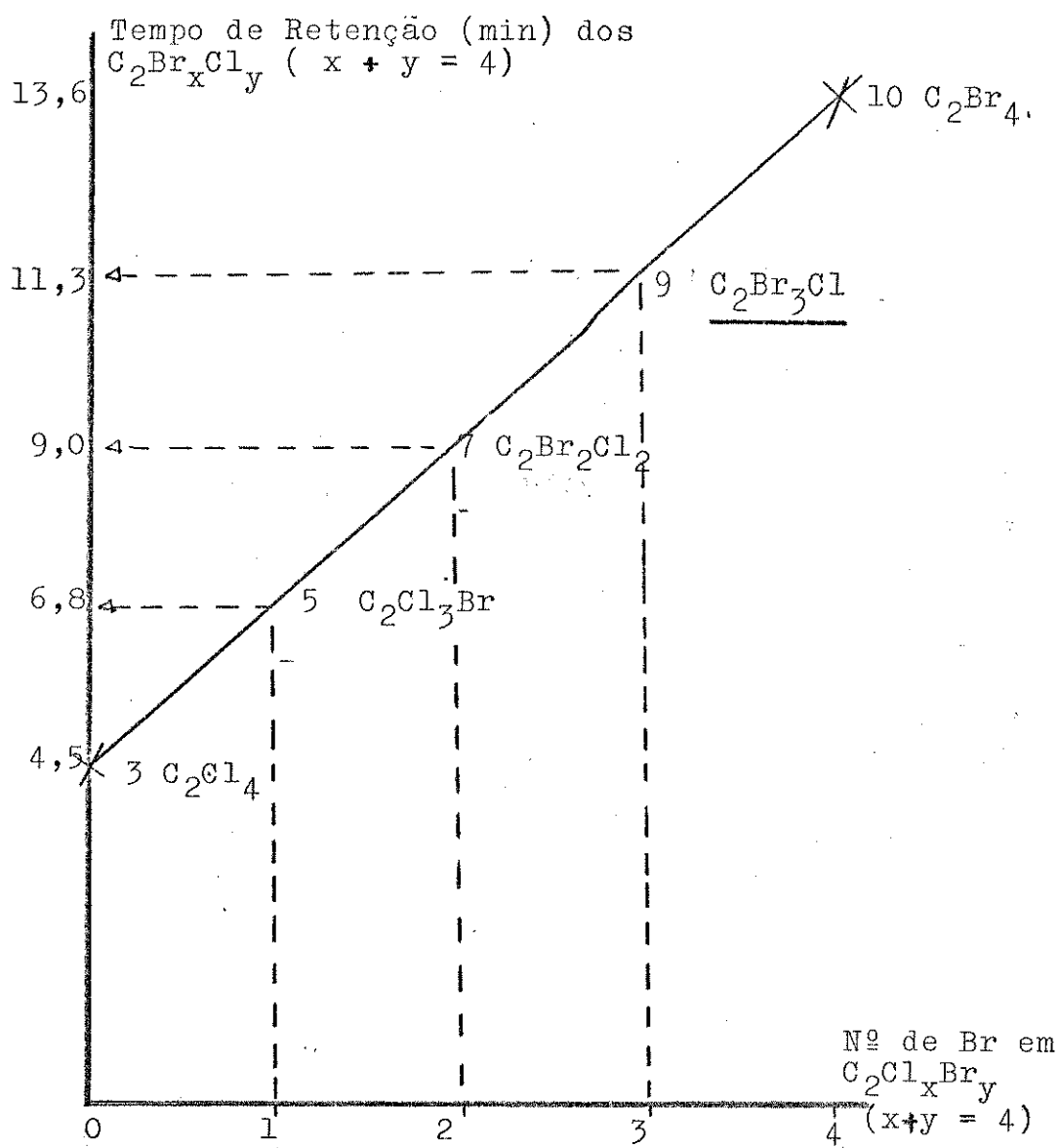


Figura 2.3 - Identificação de C_2Cl_3Br , $C_2Cl_2Br_2$ e C_2Br_3Cl pela correlação dos tempos de retenção da série $C_2Br_xCl_y$ ($x + y = 4$).

Tabela 2.3 - Tempos de Retenção experimentais e interpolados para as séries CBr_xCl_y e $\text{C}_2\text{Br}_x\text{Cl}_y$ ($x+y = 4$)

Número do pico	Substância	t_R (min)	Tempos de Retenção Interpolados
1	CCl_4	1,9	
2	CCl_3Br	3,6	
3	C_2Cl_4	4,5	
4	CCl_2Br_2	5,6	
5	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$	6,8	6,8
6	CBr_3Cl	7,6	7,6
7	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$	8,8	9,0
8	CBr_4	9,8	
9	$\text{C}_2\text{Br}_3\text{Cl}$	11,0	11,3
10	C_2Br_4	13,6	

2.5 - Conclusões sobre a Análise Qualitativa

1) A melhor coluna estudada foi a de Apiezon L + KOH (coluna nº 6, tabela 2.2); nela os compostos eluem por ordem dos pontos de ebulição. Como nas demais colunas que possibilitam separações a ordem de eluição também era esta, não foi possível explorar métodos qualitativos baseados em variações dos tempos de retenção em função da seletividade das colunas.

2) As boas correlações obtidas para $t_R \times n^\circ$ bromo para os CBr_xCl_y sugere que este procedimento é bastante confiável para uma atribuição tentativa, ou uma confirmação a partir de outros dados. Usada em conjunto com parâmetros oriundos do MPI pode se tornar num método de definição de identidade.

3) As correlações para $t_R \times n^\circ$ bromo para os $C_2Br_xCl_y$ ($x + y = 4$) é muito boa, mas necessita ser consubstanciada por atribuições paralelas, como a Espectrometria de Massas, ou por confecção da correspondente curva com, pelos menos, 3 pontos, obtidos com padrões.

4) A possibilidade do uso conjunto de parâmetros de retenção e dos parâmetros quantitativos derivados do MPI deve ser avaliada, porque se estariam trabalhando com as correlações de duas propriedades e, acima de tudo, porque os dados quantitativos seriam extremamente importantes para estabelecer em que faixas de quantidades de amostra aplicam-se os tempos de retenção obtidos.

5) Não pudemos estabelecer os tempos de retenção ajustados, os quais, se divididos pelo tempo de retenção ajustado de um padrão, resultariam na retenção relativa, um parâmetro muito mais confiável, porque seria independente de pequenas flutuações de pressão na coluna⁽²²⁾.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE PERHALETOS

Estudos preliminares foram realizados com quatro dos cinco perhaletos que foram objeto de nosso estudo, a saber: bromo - triclorometano , BTCM, tetracloroetano, 4CE, dibromodiclorometano, BCM, tetrabromometano, TBM, e tetrabromoetano, 4BE. Nestes estudos não trabalhamos com o 4BE; os resultados indicaram que as suas curvas Razão de Áreas X Razão das Massas, para o método da Padronização Interna, não são retas, ao contrário do comportamento usual esperado para este método quantitativo ^(15,23).

Por isto, decidimos estudar mais detalhadamente a aplicação de métodos quantitativos aplicáveis a estes compostos, iniciando com o Método da Padronização Externa, MPE, para caracterizar a linearidade, ou não, de resposta destes compostos no DIC; posteriormente estudamos a aplicabilidade do Método da Padronização Interna, MPI, tanto para soluções isoladas de cada composto, quanto para uma mistura dos cinco.

3.1 - ESTUDOS PRELIMINARES

Os dados que seguem correspondem à aplicação do MPI a uma mistura de BTCM, 4CE, BCM e TBM; não consta o 4BE porque pretendíamos estudá-lo isoladamente, pois testes anteriores indicavam a possibilidade dele decompor na coluna cromatográfica e, eventualmente, reagir com a amostra.

A escolha do MPI para o início dos estudos de desenvolvimento de método de dosagem destes compostos baseou-se: (a) no fato deste método ser o mais conveniente, por ser independente de precisão de injeção ⁽¹⁵⁾; (b) pela disponibilidade de possíveis padrões internos, de Grau Cromatográfico; (c) por, potencialmente, o MPI representar uma complementação dos estudos realizados por Murta ⁽²⁴⁾, que já havia aplicado o Método de Padronização Externa a amostras similares, embora em faixas de concentrações mais elevadas do que as nossas.

Testes com misturas dos cinco compostos com hidrocarbonetos de grau cromatográfico (n-hexano, n-heptano, isooctano, n-decano, n-dodecano) indicaram que o n-decano, nC-10, poderia ser boa opção como Padrão Interno, uma vez que elui como o quarto pico (figura 3.1) e bem resolvido dos demais. Portanto, apesar dele não se constituir no Padrão Interno mais desejável, por que é quimicamente diferente da amostra - podendo ser cromatograficamente diferente - ele representa a melhor opção disponível, de acordo com os critérios gerais para um Padrão Interno (15), já que é um hidrocarboneto normal e tem tempo de retenção intermediário aos dos componentes da amostra. Além destas características, o nC-10 também nos pareceu adequado por se poder esperar dele inércia química frente aos halogenados. Estes estudos preliminares foram de fundamental importância, pois revelaram características cromatográficas dos compostos que definiram uma série de experimentos posteriores, assim como os critérios para planejamento das amostras a serem usadas e para tratamento matemático dos dados levantados.

3.1.1 - Método de Preparo das Soluções

As massas de BTCM, 4CE, BCM e TBM que constam da tabela 3.1 foram medidas separadamente, em uma ampola de vidro e dissolvidas num balão volumétrico de $(5,02 \pm 0,01)$ ml, com tetracloreto de carbono, obtendo-se a solução denominada M.6. O formato da ampola, um bulbo com extremidades capilares abertas permitiu que se pesasse as amostras sem perdas por evaporação (confirmado pela constância do valor indicado no visor da balança Mettler Me-22) e que elas fossem transferidas quantitativamente para o balão volumétrico, passando-se o solvente pela ampola, na boca do balão. Entre as pesagens a ampola era lavada exaustivamente com CCl_4 e secada sob vácuo. Não admitimos perdas do balão, pois a vedação da sua junta esmerilhada foi testada: não observamos perdas de CCl_4 , mantido por dois dias no balão, sob temperatura ambiente.

A partir da solução M.6 foram preparadas as demais soluções da tabela 3.1. Adotamos o método de adicionar volumes iguais de solução e de solvente, com uma seringa Hamilton de $(100,0 \pm 0,1)$ microlitros com o embolo travado em 100,0 μL . Com este

"método de diluições sucessivas com volumes fixos" elimina-se o problema de precisão na medida do volume. Cada solução da tabela 3.1 foi obtida a partir de diluição da solução anterior.

A 100,0 uL de cada uma das soluções da tabela 3.1 adicionamos 100,0 uL de uma solução de nC-10/CCl₄, de concentração 0,275 mg/mL $\pm$ 0,2 %, obtendo-se as soluções M6.1 a M6.5 da tabela 3.2, que foram usadas para obtenção dos dados para as curvas Ra X Rm. Cada solução era estocada, em refrigerador, em ampolas de vidro seladas a fogo, todas previamente lavadas com solução aquosa 10% v/v de HNO₃, seguida de etanol, acetona, CCl₄ e secadas em estufa a 120°C.

3.1.2 - Método de Cálculo das Concentrações

As precisões das concentrações foram definidas truncando-se os resultados dos cálculos na posição decimal correspondente ao primeiro algarismo significativo da Estimativa do Desvio Padrão (EDP), calculada pelo critério de Propagação de Erros segundo Baccan e outros ⁽³⁾, isto é, para um resultado "r", obtido por produto ou quociente de grandezas A, B, C, com EDP's iguais a S_A, S_B e S_C,

$$r = A.B / C \quad \text{Eq. 3.1}$$

e seu EDP é

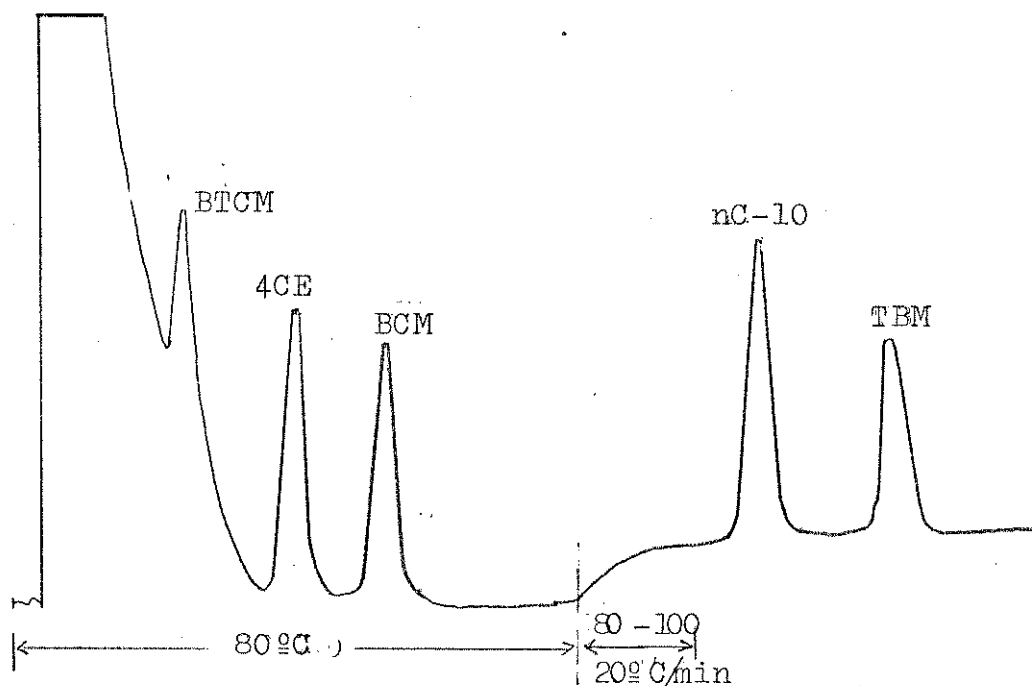
$$\text{EDP}_r = r \cdot \left[(S_A/A)^2 + (S_B/B)^2 + (S_C/C)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

As incertezas adotadas nestes cálculos foram, para as massas, $\pm$ 0,01 mg; para a seringa de 100,0 uL, $\pm$ 0,1 uL; para o balão volumétrico $\pm$ 0,01 mL. Nas diluições com volumes fixos adotamos $\pm$ 0,1 uL para cada medida de 100,0 uL. Os desvios que constam das tabelas 3.1 e 3.2 são as Estimativas dos Desvios Padrão Relativo, EDPR, multiplicadas por 1000, isto, as EDPR em partes por mil (‰).

3.1.3 - Procedimento Experimental Cromatográfico

Várias injeções da solução M6.1, tab. 3.2, sob condições diferentes, indicaram que três picos simétricos eluem bem separados a 80°C e que com aquecimento de 80°C a 100°C, a 20°C/min, obtêm-se os outros dois picos, também simétricos e bem resolvidos, figura 3.1; as demais condições estão listadas nesta figura. Uma temperatura final superior a 100°C não foi utilizada porque outros testes indicaram nítida decomposição do 4BE acima de 100°C, e este composto deveria ser posteriormente adicionado às amostras.

Definidas as condições passamos à identificação dos picos, por adição, em injeções sucessivas, de cada um dos cinco compostos (os 4 halogenados e o nC-10) a alíquotas da solução M6.1. Este método, "spiking", é confiável para as identificações de padrões conhecidos. As atribuições dos picos estão na figura 3.1.



Aten = 8×10^{-11} AFE; Temp. Detector = 230°C, Injetor = 125°C;

$F_{N_2} = F_{H_2} = 30$ ml/MIN; $F_{ar} = 300$ ml/min. Vol. amo = 1,2 μ L.

Figura 3.1 - Cromatograma da mistura M6.1 mostrando as condições de análise e as atribuições dos picos por "spiking".

Para obter os cromatogramas das soluções M6.1 a M6.5, com os quais calculamos R_a e R_m para o MPI, adotamos o método de injeção das amostras na coluna cromatográfica que denominamos "injeção com coluna de solvente" e que está descrito na figura 3.2.

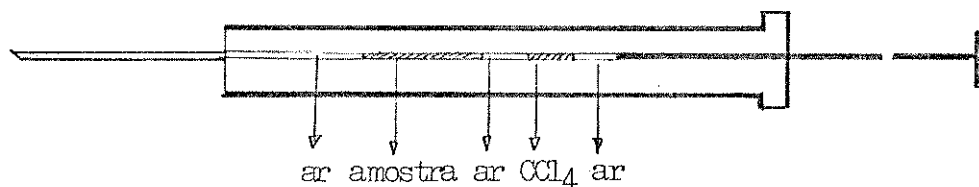


Figura 3.2 - Esquema do método de injeção usado.

Previamente a cada injeção a seringa era lavada várias vezes com CCl_4 , secada sob vácuo e preenchida com colunas de ar solvente e amostra, como mostrado na figura 3.2. Adotamos este método porque ele encerra maior confiabilidade de transferência quantitativa de cada composto para a coluna, uma vez que resíduos são carregados pela coluna de CCl_4 ; assim também evitáramos eventuais transferências não quantitativas devidas a algum componente ter viscosidade suficientemente diferente dos de mais e ficar retido no corpo da seringa, ou na agulha.

Foi feita uma injeção de cada solução da tabela 3.2 - procedimento usual quando se usa o MPI. As áreas dos picos foram calculadas pelos métodos descritos na figura 3.3.

Para picos simétricos e resolvidos na linha de base, a área do triângulo ABC (fig. 3.3) é bem aproximada pelo produto $\overline{BD} \cdot \overline{EF}$ (altura vezes largura a meia altura); para os picos superpostos (no caso o BTCM) adotamos calcular o valor da área por $\overline{ib} \cdot \overline{ef}$, após traçar o seguimento $\overline{gh}$. Este critério não é convencional⁽¹⁵⁾, mas é adequado quando se usa o MPI, porque trabalha-se com Razões de Área. Efetivamente, se as áreas forem

calculadas por um procedimento que se aplique homogeneamente aos picos de um composto em cromatogramas de amostras sucessivamente diluídas, tais áreas, ainda que arbitrárias, devem guardar entre si proporções similares às existentes entre as massas desse composto nas suas soluções.

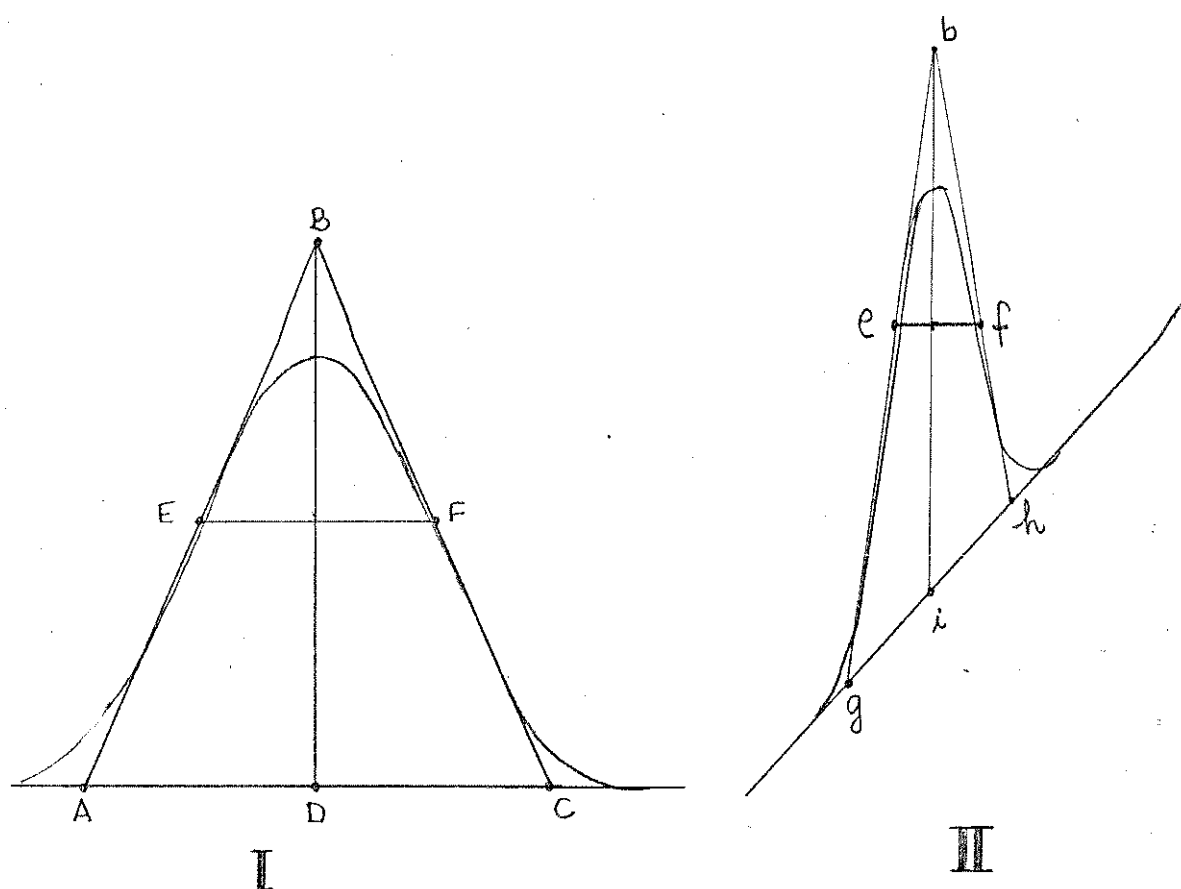


Figura 3.3 - Critérios de triangulação adotados para cálculos manuais de áreas. I.- picos resolvidos na linha de base. II. - picos superpostos.

3.1.4 - Resultados Obtidos

Na figura 3.4 estão reproduzidos os picos dos cinco componentes da mistura M6.1 (tabela 3.2). Todos os picos, inclusive o do BTCM (que elui sobreposto à cauda do CCl_4) são simétricos, o que facilita o cálculo manual de suas áreas. Esta figura representa muito bem os cinco cromá -

togramas foram obtidos; o da figura 3.4 é o primeiro deles, os outros quatro, não reproduzidos por economia de espaço, foram obtidos sob atenuações que variam de 4×10^{-11} a 8×10^{-12} AFE (AFE = ampéres fundo de escala).

Com excessão do BTCM, todos os picos foram adequados para os cálculos de áreas. Quanto ao BTCM, a partir do terceiro cromatograma, existem superposições consideráveis dos seus picos com o do solvente, o que dificultou bastante os cálculos de suas áreas.

As áreas obtidas para cada pico, na sua atenuação correspondente, foram corrigidas para a atenuação de 1×10^{-12} AFE; tais Áreas Corrigidas, A corr, e suas EDP estão na tabela 3.3: com estas áreas foram calculadas as Ra e suas EDP, relativamente ao nC-10, as quais também estão na tabela 3.3. Para os cálculos das áreas originais e das Acorr adotamos incertezas de 0,2 mm para a leitura da altura e da largura a meia altura de cada pico. A adoção destas incertezas baseou-se no trabalho de Ball e outros⁽⁴⁾ sobre a avaliação de Erros Indeterminados no cálculo de áreas de picos por triangulação. Os critérios de Ball e Harris, estatisticamente bem fundamentados, sugerem que existe boa margem de adequabilidade em se adotar 0,2 mm como incerteza das medidas de altura e largura de picos, quando se utiliza uma régua de boa qualidade, cujas menores divisões sejam de 0,1 cm.

As curvas da figura 3.5 não são adequadas para uma definição de comportamento não usual para o MPI aplicado aos compostos estudados, principalmente porque só levantamos um ponto para cada solução (usual quando se usa o MPI). Para BTCM e 4CE parece existir um comportamento linear para as três soluções mais concentradas, M6.1, M6.2 e M6.3. A curva do BCM sugere comportamento não linear em toda a faixa de concentrações, para o TBM a sugestão não é tão forte: os pontos das soluções mais concentradas poderiam estar alinhados se o ponto (0,228; 14,2) fosse deslocado cerca de 10% e passasse a (0,25; 14,2). Esta possibilidade não é desprezível, porque desta forma o comportamento deste composto seria similar aos do BTCM e 4CE. Contudo, além de termos um único ponto por solução, as curvas encerram outras incertezas: a distância entre os pontos das duas soluções mais concentradas, M6.1 e M6.2, correspondem a áreas entre 23% e 30% dos planos Ra X Rm, o que torna necessário pelo menos

um ponto a mais entre tais concentrações. Além disto, não temos o ponto da solução M6.4 para o BTCM - pico quase que totalmente encoberto pela cauda do solvente.

Várias possibilidades podem ser sugeridas para estas irregularidades de comportamento. Uma delas é a inadequação de um hidrocarboneto, nC-10, como padrão interno para compostos halogenados e não hidrogenados, usando-se um DIC para detecção. A resposta do DIC ao nC-10 é bastante intensa, o que não ocorre para os perhaletos não hidrogenados, daí ser necessário utilizar concentrações elevadas dos compostos e baixas do nC-10; com isto, as atenuações necessárias para obter os picos da amostra e do nC-10 dentro da escala podem ser bastante diferentes, principalmente nas soluções mais diluídas. A atenuação total de um DIC é o produto do Ganho do Eletrometro (10^{-9} a 10^{-12} AFE) pela atenuação de saída (2^0 a 2^{10}), de modo que grandes diferenças de atenuação só podem ser obtidas com alterações do ganho, o que pode gerar diferenças de resposta por alteração das características eletrônicas do equipamento ⁽¹⁵⁾. Para as soluções mais diluídas da tabela 3.2, várias vezes tivemos necessidade de obter o pico do nC-10 num ganho diferente do usado para os picos dos demais componentes; com os comportamentos diferentes da amostra e do nC-10 no DIC, aos quais podem se sobrepôr os efeitos originados pelas alterações de ganho, a suspeita de inadequação do nC-10 como padrão interno deve ser seriamente considerada. Outra possibilidade, ainda relacionada com o método de detecção, é de mecanismos de combustão diferentes, que poderiam originar comportamentos não lineares da amostra; certamente isto geraria não linearidade para as Ra X Rm, uma vez que o comportamento do nC-10 é linear.

Uma terceira possibilidade é a de interação da amostra com a coluna cromatográfica. Adsorções na coluna, que comprometeriam os resultados quantitativos, poderiam originar comportamentos similares aos sugeridos pelas curvas da figura 3.5: aparentemente todos os compostos tendem a concentrações inferiores limites, a partir das quais as Ra se tornariam aparentemente constantes, porque estaríamos operando no limite superior de sensibilidade e com picos pequenos, que prejudicam fortemente a precisão e a confiabilidade na exatidão dos resulta-

dos.

Uma quarta possibilidade é a de reações entre os compostos, a qual representaria uma dificuldade analítica enorme, porque as reações são imprevisíveis, uma vez que ocorreriam na nos-
sa coluna cromatográfica, isto é, num ambiente muito específico. Uma extensa pesquisa bibliográfica, que cobriu o período de 1956 a 1983, resultou inútil para se localizarem trabalhos sobre reações destes compostos, ou similares, em colunas cromatográficas similares à nossa, Apiezon L sobre Chromosorb WHP tratado com KOH.

Tabela 3.1 - Soluções de Partida para o MPI

Solução	Concentrações (mg/mL) $\pm$ EDPR % ^(a)			
	BTM	4 CE	BCM	TBM
M6. ^(b)	1,594 $\pm$ 1	0,845 $\pm$ 3	1,954 $\pm$ 2	7,78 $\pm$ 2
M6.A	0,797 $\pm$ 3	0,422 $\pm$ 4	0,977 $\pm$ 3	3,89 $\pm$ 3
M6.B	0,398 $\pm$ 3	0,211 $\pm$ 4	0,489 $\pm$ 3	1,95 $\pm$ 3
M6.C	0,199 $\pm$ 4	0,1056 $\pm$ 4	0,244 $\pm$ 4	0,973 $\pm$ 4
M6.D	0,0966 $\pm$ 4	0,0528 $\pm$ 5	0,122 $\pm$ 4	0,486 $\pm$ 4

(a) Calculadas a partir de M6, por diluições sucessivas, 1:1 v/v, da solução anterior.

(b) Preparadas diluindo a 5,02 ml as seguintes massas
BTM = 8,00 mg; 4CE = 4,24 mg; BCM = 9,81 mg;
TBM = 39,06 mg.

Tabela 3.2 - Soluções usadas para o MPI^(a)

Solução	Concentrações (mg/mL) $\pm$ EDPR %			
	BTM	4 CE	BCM	TBM
M6.1	0,797 $\pm$ 3	0,423 $\pm$ 3	0,977 $\pm$ 3	3,89 $\pm$ 3
M6.2	0,399 $\pm$ 3	0,211 $\pm$ 3	0,489 $\pm$ 3	1,95 $\pm$ 3
M6.3	0,199 $\pm$ 4	0,1056 $\pm$ 4	0,244 $\pm$ 4	0,973 $\pm$ 4.
M6.4	0,0996 $\pm$ 4	0,0528 $\pm$ 5	0,122 $\pm$ 4	0,486 $\pm$ 4
M6.5	0,0498 $\pm$ 4	0,0264 $\pm$ 5	0,122 $\pm$ 4	0,243 $\pm$ 4

(a) Concentração de nC-10 = (0,1375 mg/mL $\pm$ 3%) em todas as soluções.

Tabela 3.3 - Áreas Corrigidas e Razões das Áreas,^(a) com os respectivos Desvios Padrão, EDP e DP, obtidas dos cromatogramas das misturas M6.1 a m6.5

M6.1

M6.2

M6.3

M6.4

M6.5

COMP.	(AREA) (EDP) RA E DP	(AREA) (EDP) RA E DP	(AREA) (EDP) RA E DP	(AREA) (EDP) RA E DP	(AREA) (EDP) RA E DP
BTCM	165. 0.264 5. 0.01	67. 0.139 2. 0.005	38. 0.072 2. 0.004	0. 0. 0. 0.	17. 0.0453 1. 0.0043
4 CE	312. 0.5 8. 0.017	126. 0.259 3. 0.008	56. 0.105 3. 0.007	38. 0.0844 2. 0.0054	25. 0.067 1. 0.0047
BCM	159. 0.255 3. 0.007	42. 0.086 1. 0.002	14. 0.026 1. 0.001	4. 0.009 0. 0.0005	0. 0. 0. 0.
N C10	624. 1. 13. 0.03	485. 1. 10. 0.03	536. 1. 21. 0.055	452. 1. 20. 0.0615	370. 1. 16. 0.0629
TBM	405. 0.649 6. 0.01	111. 0.228 2. 0.003	29. 0.053 1. 0.002	4. 0.0095 0. 0.0004	1. 0.0037 0. 0.0002

(a) Calculadas com o P011/01

Tabela 3.4 - Razões das Massas^(a) para as soluções M6.1 a M6.5

Solu- ção	BTCM	4 CE	BCM	TBM
6.1	5,80 ±4	3,08 ±4	7,11 ±4	28,3 ±4
6.2	2,90 ±4	1,53 ±4	3,56 ±4	14,2 ±4
6.3	1,45 ±6	0,768±6	1,76 ±6	7,08±6
6.4	0,724±6	0,384±6	0,89 ±6	3,54±6
6.5	0,362±6	0,192±6	0,444±6	1,77 ±6

(a) Com EDPR em %; P005/01

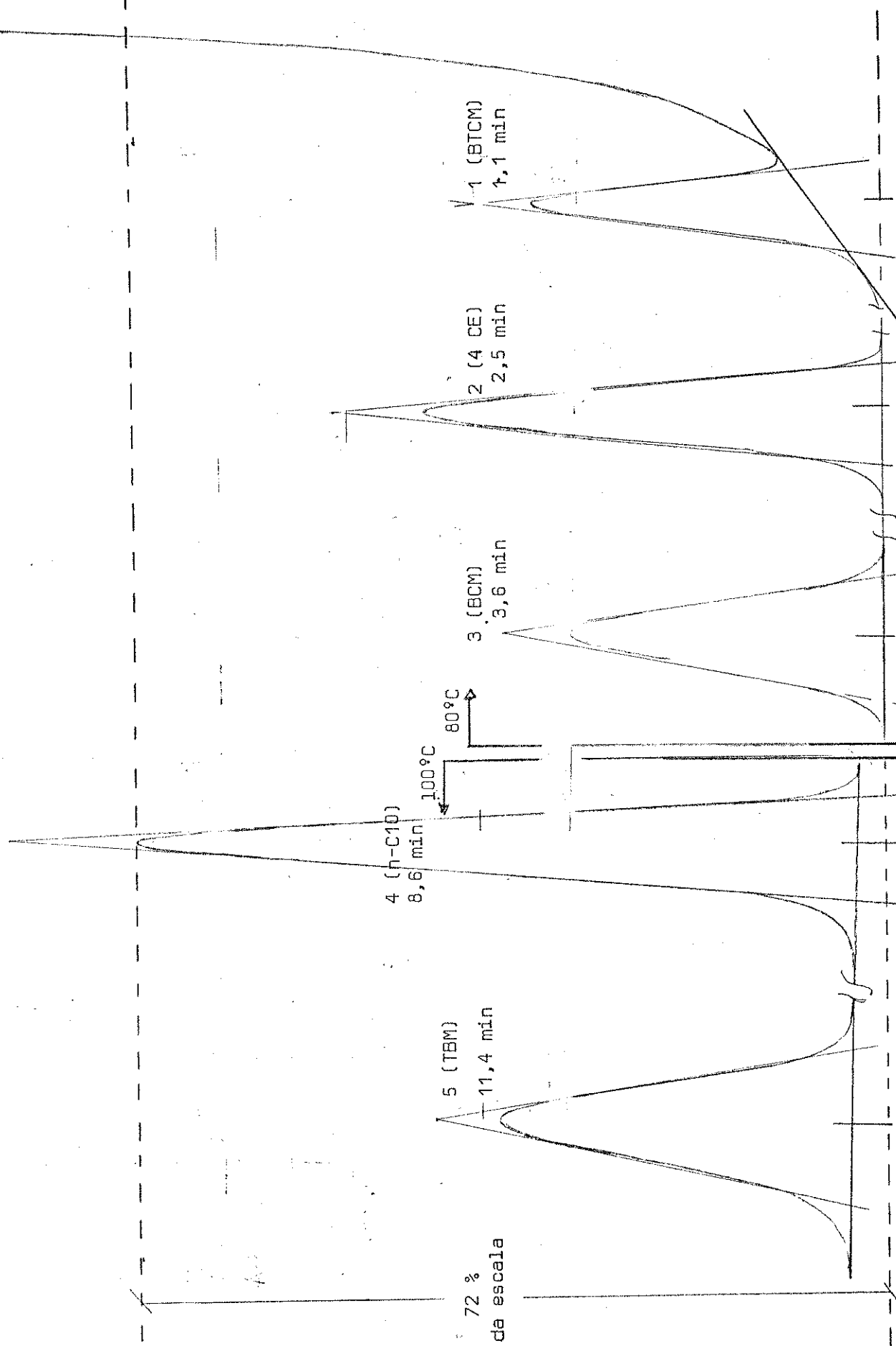


Figura 3.4 - cromatograma da solução M6.1. Vol= 1,2 uL. Coluna: 10% Apiezon L + 2% KOH/ Chromosorb WHP 100-120 mesh, 1,5 m, 2 mm DI, de vidro silanizado. Temperatura: Coluna 80°C iso; 80-120°C a 20°C/min. DIC = 230°C, injetor = 150°C. Fluxos: $N_2 = H_2 = 30$ ml/min; ar= 300 ml/min. Atenuações: para os picos nºs 1, 2, 4 e 5 = 8×10^{-11} AFE; nº 3 = 4×10^{-11} AFE. Veloc. papel = 6 cm/ min para os picos 1, 2, 3 e 4; 3 cm/min para o pico 5.

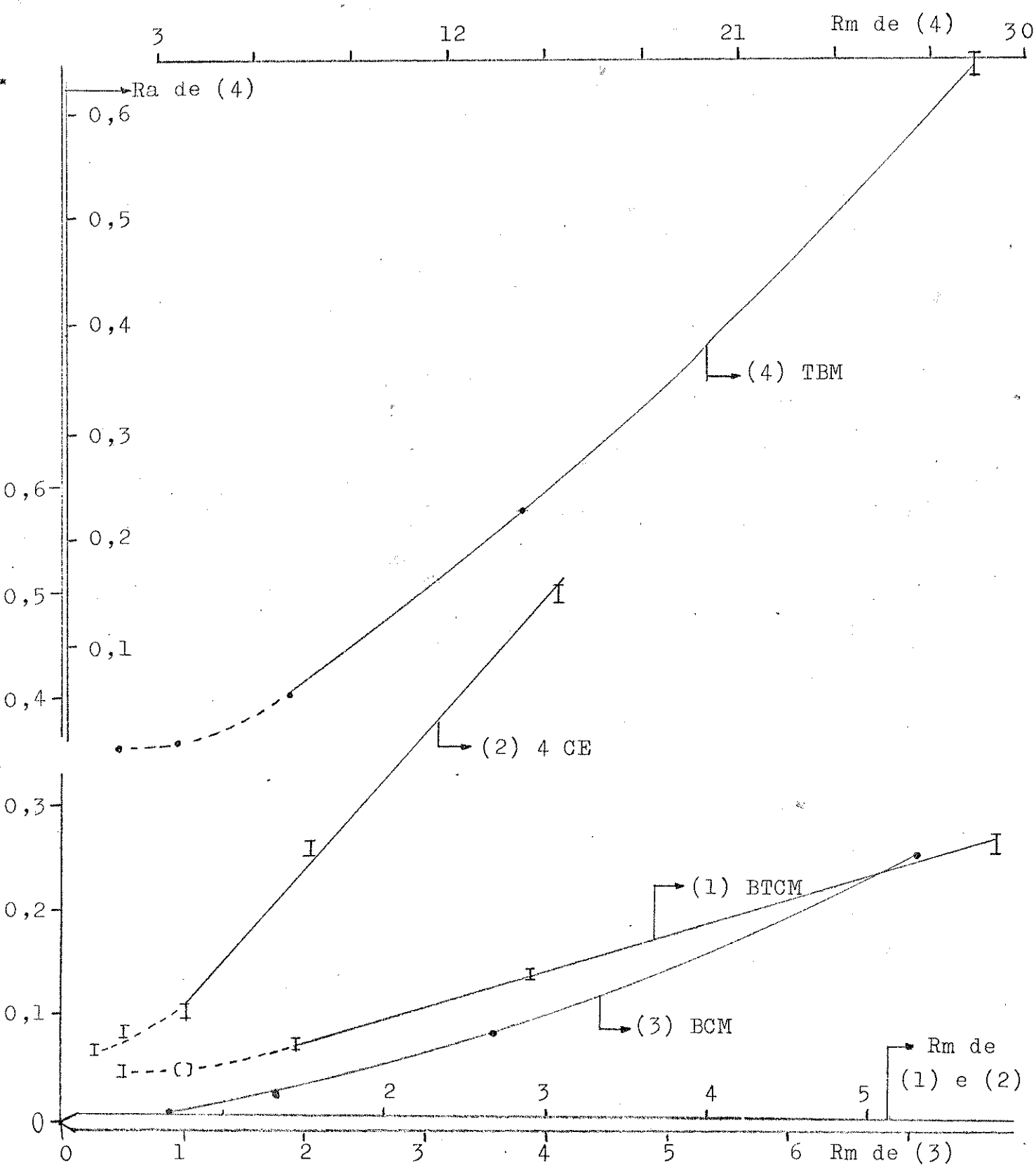


Figura 3.5 - Ra X Rm para BTM, 4CE, BCM e TBM usando nC-10 como padrão interno. Os pontos correspondem, no sentido do eixo das abscissas, às soluções M6.4 a M6.

3.1.5 - Uso do 1,1,4,4 tetrabromobutano como Padrão Interno.

Tentativamente, substituímos o nC-10 por 1,1,4,4 tetrabromobutano, sTBB. Este composto foi escolhido porque, entre os halogenados Grau Analítico disponíveis, era o único que eluía se parado dos componentes da nossa amostra e numa posição muito fa vorável: é o quarto pico das soluções que contém os cinco halogenados, BTCM, 4CE, BCM, TBM e 4BE. As soluções usadas para obtenção das curvas Ra X Rm foram preparadas da mesma forma que as anteriormente descritas, acrescentando-se uma diluição, para obtermos um ponto nas regiões correspondentes àquelas que existem entre as soluções M6.1 e M6.2 da figura 3.5. O instrumental usado foi o mesmo dos experimentos anteriores. As curvas Ra X Rm estão reproduzidas na figura 3.7; na figura 3.6 estão os pi cos de um dos cromatogramas (não o reproduzimos totalmente por que o seu comprimento original era de cerca de 80 cm). Nota-se, nesta figura, que os picos são simétricos, o que se manteve pa ra os demais cromatogramas, apesar de ter sido necessário variar as atenuações totais entre 8×10^{-11} e 4×10^{-12} AFE. A única irregularidade que se nota na figura 3.6 é que não existe uma linha de base horizontal para o pico do sTBB, que foi definida inclinada, como mostrado; isto não causou problemas quantitativos porque em todos os cromatogramas o comportamento deste composto, de concentração constante, foi o mesmo, permitindo uniformidade no estabelecimento das suas linhas de base.

3.1.6 - Conclusões a partir dos resultados preliminares

As curvas Ra X Rm com o s-TBB como padrão interno demonstram comportamentos anômalos e bastante diferentes dos observados quando o padrão interno é o nC-10. Tentativamente plo tamos um novo parâmetro (figura 3.8), Área por Unidade de Massa Corrigida para 1×10^{-12} AFE versus o Número da Solução Injetada, para comparar tais comportamentos dos halogenados e do s-TBB. A figura 3.8 demonstra que não existe um comportamento similar da amostra relativamente ao s-TBB e que o comportamento do s-TBB é mais aleatório que os dos cinco halogenados. Assim, considerando que a nossa opção era por usar a coluna de Apiezon L, onde deve-se esperar comportamento regular de hidro.

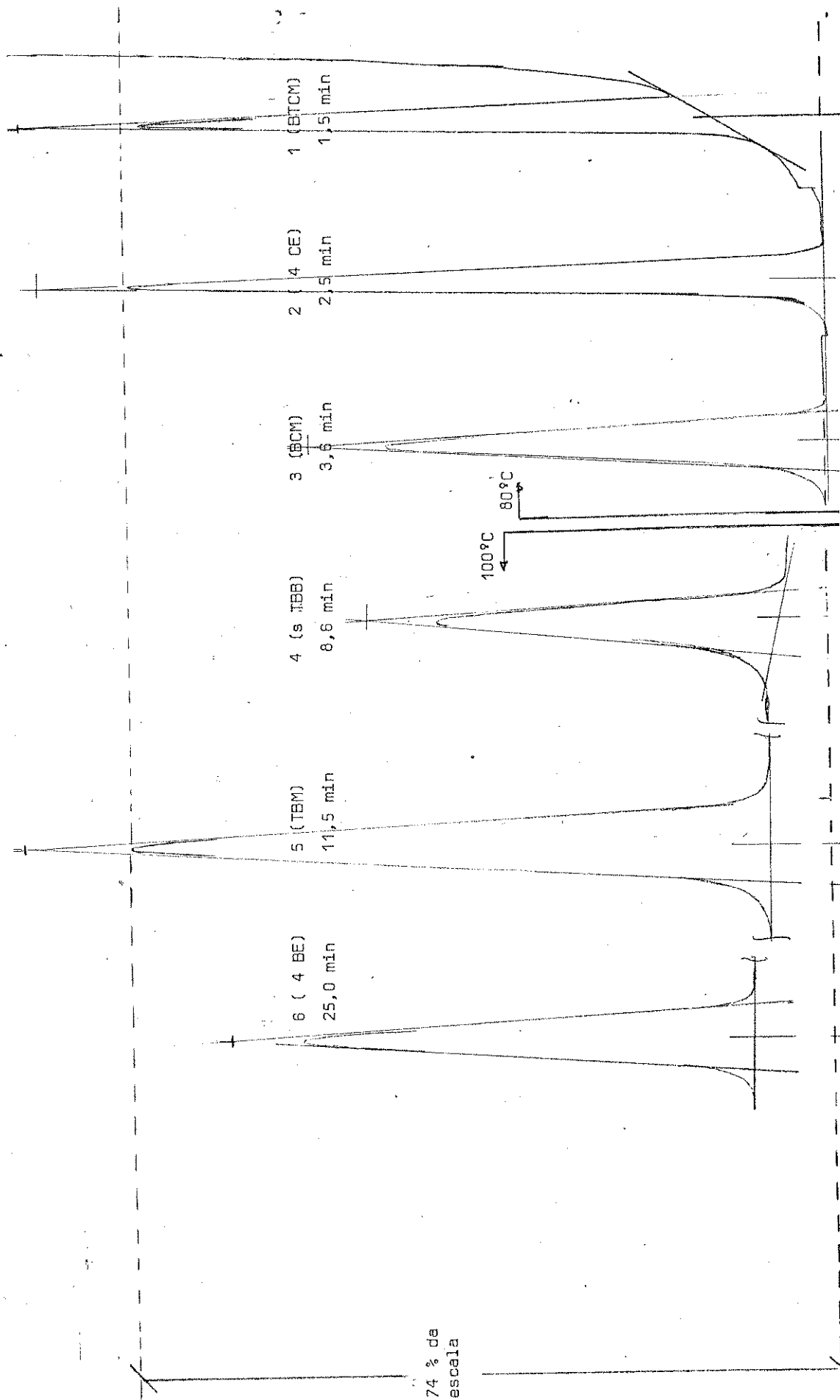


Figura 3.6. Cromatograma da solução M7.1. Vol= 1,2 uL. Coluna 10% Apiezon L + 2 % KOH. Temperaturas : coluna = 80 °C iso; 80 - 100°C, 20°C/min; DIC = 230°C; injetor = 150°C. Fluxos: N₂ = H₂ = 30 ml/min; ar = 300 ml/min. Atenuações : picos n°s 1,3,4 e 5 = 8x10⁻¹¹ AFE; n° 2 = 16x10⁻¹¹ AFE; n° 6 = 4x10⁻¹¹ AFE. Velocidade do papel: picos 1 e 5 = 3 cm/min; pico 6 = 1 cm/min.

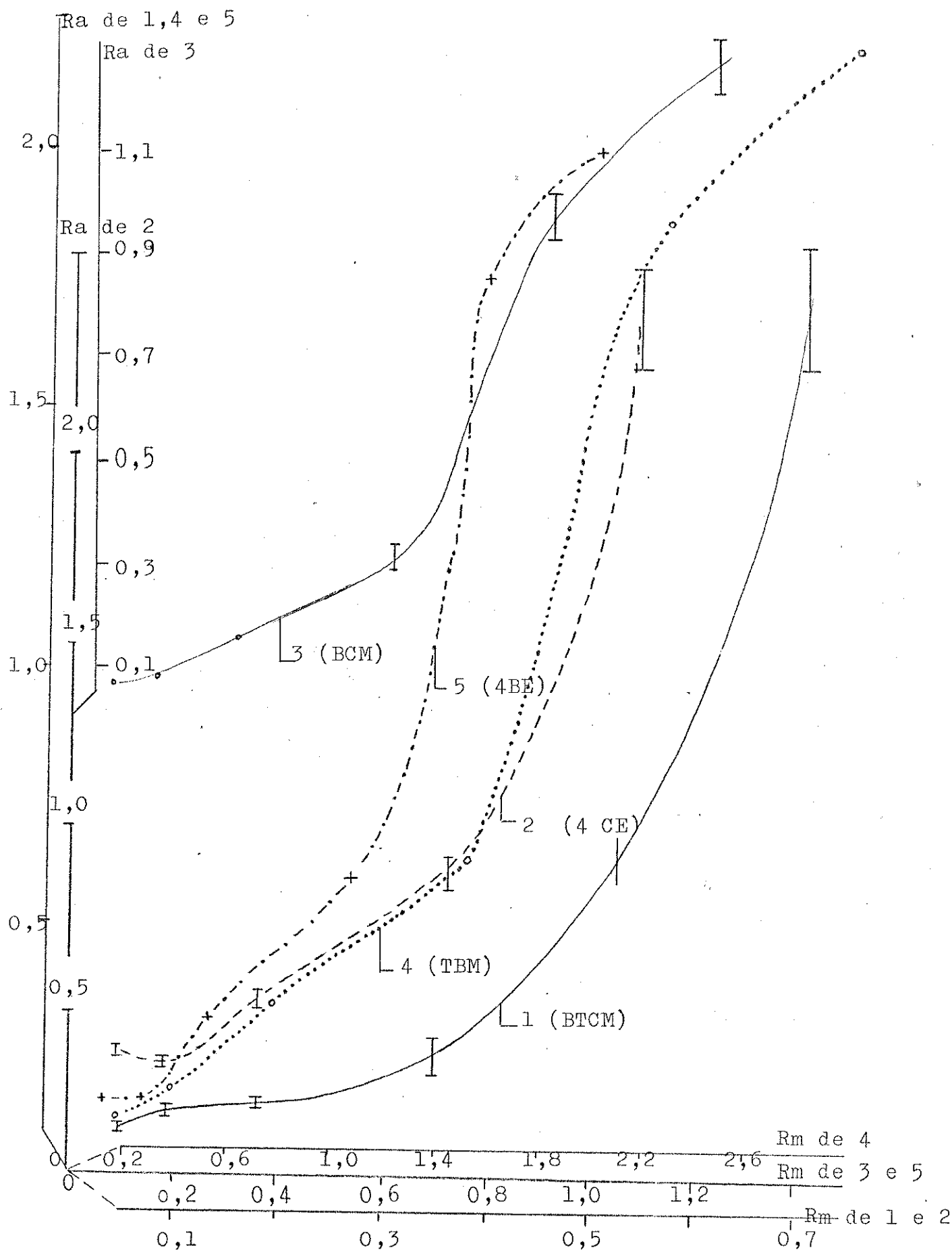


Figura 3.7 - Ra X Rm para BTCM, 4CE, BCM, TBM e 4BE usando s-TBB como padrão interno. Concentrações crescentes no sentido das abcissas. As curvas para TBM e 4BE estão sem os desvios para simplificação gráfica. Os desvios de Rm são pequenos para a escala.

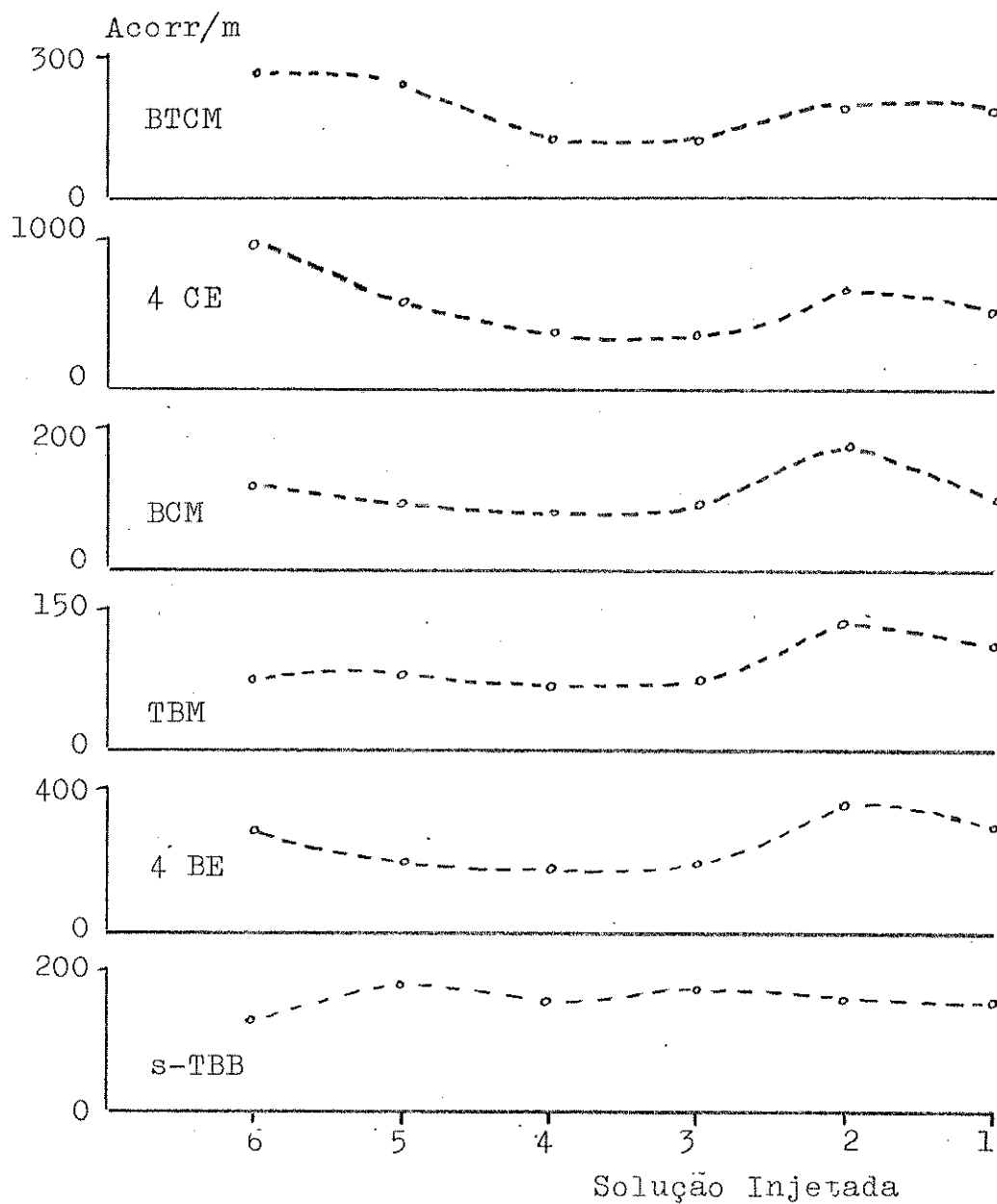


Figura 3.8 - Acorr/m versus o número da solução injetada. Concentrações crescentes no sentido do eixo das abcissas. - Refere-se aos dados da figura 3.7.

carbonetos, decidimos pelo uso do nC-10, com uma programação de trabalho que propiciasse dados suficientes para se decidir se o MPI pode, ou não, ser utilizado para dosagem dos cinco halogenados. Os procedimentos adotados incluem o estudo da viabilidade de utilização do Método da Padronização Externa, MPE, que é a quantificação por interpolação, a partir de áreas observadas, em curvas-padrão Área X Quantidade. As etapas do trabalho executado foram:

- I - Estabelecer Curvas de Calibração, MPE, para cada composto isoladamente, dissolvido em CCl_4 .
- II - Estabelecer ou avaliar a Quantidade Mínima Detectável, QMD, dos compostos no DIC.
- III - Estabelecer as curvas Ra X Rm para cada composto, também isoladamente e em CCl_4 . Fazer o mesmo para misturas dos cinco halogenados, dissolvidos em CCl_4 .
- IV - Estudar o comportamento de Ra X Concentração de cada composto, isolado e dissolvido em CCl_4 - esta orientação baseou-se nos trabalhos de Shatkey⁽²⁷⁾.

Devido às limitações impostas pelo cálculo manual de áreas, projetamos os experimentos de forma a trabalhar, quando possível, com áreas de picos próximas ou superiores a 10 cm^2 e com uma razão "altura/largura a meia altura" o mais próximo possível da faixa de 3 a 10, pois, segundo Ball e Harris⁽⁴⁾, tais condições permitem obter as áreas com incertezas próximas de 1%.

Para preparo das soluções por diluições sucessivas adotamos, como anteriormente, o "método de adição de volumes fixos", o qual está descrito, para cada conjunto de soluções, na correspondente tabela de concentrações.

Todos os parâmetros foram calculados com um microcomputador Sharp, modelo PC-1211 RC, com os programas listados no Apêndice - em cada tabela está indicado o programa usado.

Quando julgado conveniente a tabela foi montada com a listagem original do microcomputador. Em todos os programas só ocorre truncamento para apresentação dos resultados finais, o que elimina a propagação dos erros de arredondamento. Quando os resultados de um processamento de dados devia ser reproprocessado por outro programa, o primeiro programa faz uma listagem desses resultados com o maior número de algarismos permitidos pelo

micro, isto é, 8 a 10 algarismos.

Os dados e resultados estão divididos em duas partes : a primeira relaciona-se com a obtenção das Curvas de Calibração para o MPE; na segunda parte tratamos do estudo do MPI, tanto para soluções dos compostos isolados quanto para suas misturas. Esta divisão é puramente organizacional, uma vez que neste trabalho o estabelecimento do MPI deve ser fundamentado pelos estudos de linearidade de resposta do DIC aos halogenados.

3.2 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE PADRONIZAÇÃO EXTERNA, MPE

Selecionamos o 4CE para iniciar os estudos dos comportamentos Área X Concentração, porque este composto é o segundo a eluir na coluna 10% Apiezon L + 2% KOH, com resolução na linha de base; assim os trabalhos iniciais seriam facilitados. Numa primeira tentativa programamos injeções na faixa de atenuações 8×10^{-9} - 8×10^{-12} AFE, com quatro soluções de concentrações $39,2 \pm 0,1$; $3,92 \pm 0,04$; $0,39 \pm 0,01$ e $0,039 \pm 0,001$ mg/mL, obtidas por diluições sucessivas de 10 vezes. Como havia uma reprodutibilidade de 3 a 4% para o parâmetro "Acorr/m" (Acorr = área corrigida para 1×10^{-12} AFE), a qual é adequada para áreas calculadas manualmente e injeções com seringa [23], aplicamos o Método da Regressão Linear para obter a equação da curva de calibração. Para a reta $Acorr = b.m + c$ (m = massa injetada do 4CE) obtivemos :

$$b = 87808$$

$$c = - 15600 \text{ mm}^2$$

$$r^2 = 0,998 \text{ (coeficiente de correlação)}$$

Esta equação de reta não pode ser utilizada para interpolar valores. Por exemplo, para uma massa de 0,02 ug do 4CE, ela fornece uma área de -13844 mm^2 , enquanto que a menor massa injetada de 4CE, 0,047 ug tem área em torno de 75000 mm^2 . Alertados por tais resultados tentamos construir gráficos de Acorr X massa, e constatamos que não é possível construir uma

c urva de calibração para uma faixa de 10^3 de atenuação, com um conjunto de soluções preparadas diluindo-se, sucessivamente, de 10 vezes cada solução. A partir destas observações desenvolvemos um critério adequado para planejamento das soluções e faixas de atenuação. Para o 4CE são necessárias, pelo menos, 8 soluções para a faixa de atenuação de 100 vezes e a construção de dois graficos: um para 4×10^{-10} - 4×10^{-11} AFE e o outro para 4×10^{-11} - 4×10^{-12} AFE. Este critério, que foi aplicado com bons resultados para o 4CE é, resumidamente, o que segue:

1. Decidir a faixa de atenuações e preparar uma solução que resulte num pico de altura próxima de 50% do Fundo de Escala, na maior atenuação.
2. Planejar dissoluções sucessivas, pelo método da "adição de volumes fixos", de modo a cobrir o mais homogeneamente possível a faixa de atenuações.
3. Ajustar a velocidade do papel no registrador, de modo a trabalhar com picos de áreas próximas de 10 cm^2 e razão "altura/largura a meia altura" em torno de 3 a 10 .
4. Selecionar os melhores resultados pela reprodutibilidade do parâmetro "Acorr/m". Esta reprodutibilidade depende do método de injeção e do método de cálculo de áreas. No presente caso, injeções com seringas de 10,0 μL e Triangulação de Área, obtivemos reprodutibilidades em torno de 3 a 5%, ou menos, de Estimativa de Desvio Padrão Relativo (EDPR).

Os dois compostos primeiramente estudados foram o 4CE e o BCM , para os quais usamos 10^2 de faixa de atenuação; para ambos são necessárias uma Curva de Calibração por década de atenuação. Para BTCM e TBM restringimos a faixa de atenuações para 8×10^{-11} - 2×10^{-12} , que é mais compatível com o nosso objetivo de trabalhar próximo do limite de detecção do DIC. As curvas para 4CE e BCM foram obtidas a partir de 40 a 45 cromatogramas, com posterior seleção de dados; para BTCM e TBM usamos 25 cromatogramas, por causa da menor faixa de atenuações. Para o 4BE a restrição teve que ser maior, pois o seu tempo de retenção de 25 minutos (figura 3.6) prolongaria o experimento por cerca de 15 horas para 25 injeções, e havíamos observado variações em tempos de retenção e largura de picos após cerca

de 10 horas consecutivas de operação do cromatógrafo, cuja causa não foi identificada.

3.2.1 - Preparo das Soluções

As soluções de partida foram obtidas como descrito na tabela 3.5. Estas soluções foram diluídas, como indicado nas tabelas 3.6 a 3.10. Para o 4CE foram preparadas duas soluções de partida, para se dispor de um conjunto de soluções que cobrisse bem toda a faixa de atenuações. Para o BCM, adotamos o critério menos trabalhoso de preparar uma única solução de partida e as demais por diluições. Dentro das nossas condições experimentais não observamos diferenças significativas entre as qualidades das correspondentes curvas de calibração e, por isto, o critério adotado para o BCM foi usado para todos os trabalhos posteriores.

Tabela 3.5 - Soluções de Partida para MPE

Solução	Composto	Preparo (a)	Conc (mg/mL); DP
A1	4 CE	43,19 mg diluídos a 10,01 ml	4,315 $\pm$ 0,04
A2		31,67 mg " " "	3,164 $\pm$ 0,03
A3	BCM	311,04 mg " " "	31,07 $\pm$ 0,03
A4	TBM	172,17 mg " " "	17,22 $\pm$ 0,03
A5	BTCM	18,32 mg " " "	1,832 $\pm$ 0,03
A6	4 BE	109,94 mg " " 5,02 ml	21,90 $\pm$ 0,03

(a) Diluídas com CCl_4 ; (b) Usadas as mesmas soluções do MPI para o 4BE - ver MPI para compostos isolados, a seguir.

As massas constantes desta tabela foram pesadas em ampolas em forma de pêra, feitas com fundo de parede bem fina e gargalo de diâmetro interno de cerca de 1 mm (o suficiente para passar uma agulha de injeção). Para transferir o material das ampolas para o balão volumétrico colocava-se um pequeno funil de vidro na boca do balão e quebrava-se o fundo da ampola, den

tro do funil , com a agulha de uma seringa contendo o CCl_4 . Dois a três mililitros de CCl_4 eram passados pela âmpola quebrada, garantindo transferência total do material para o balão. Usando o funil pequeno evitamos que pedaços de vidro passassem para o balão. Este método de transferência, mais rigoroso do que o que foi usado para a mistura M6 anteriormente descrita, é, contudo, muito mais prático, devendo ser preferido ao primeiro.

Nas tabelas 3.6 a 3.10 estão descritas as soluções usadas para obtenção das Curvas de Calibração; as tabelas também descrevem o método de preparo de cada solução, a partir das massas da tabela 3.5. As curvas e os critérios adotados para caracterizá-las estão descritos a seguir das tabelas.

Tabela 3.6 - Soluções de 4CE para a Curva de Calibração - MPE

Solu- ção	Preparo. ^(a)		Conc.: EDP abs e partes por mil ^(b)			
	X	Y	C:MG/ML	EDP(SJ)	DM(SJ)	
S1	0	1 A1	4.3147	0.0044	1.0255	
S2	0	1 A2	3.1638	0.0033	1.0477	
S3	1	1 S1	2.1573	0.0025	1.1365	
S4	1	1 S3	1.0787	0.0013	1.2376	
S5	1	1 S4	0.5393	0.0007	1.331	
S6	1	1 S5	0.2697	0.0004	1.4183	
S7	1	1 S6	0.1348	0.0002	1.5005	
S8	1	1 S7	0.0674	0.0001	1.5785	

(a) X = nº de (200,0 $\pm$ 0,1) μL de CCl_4 ; Y = nº de 200,0 μL da solução 1 S indicada; A1 e A2 , da tabela 3.5.

(b) Calculadas com P004/01

Tabela 3.7- Soluções de BCM para a Curva de Calibração-MPE

Solução	Preparo ^(a)			Conc.; EDP abs e partes por mil		
	X	Y		C(mg/ml)	EDP	DP%
S1	1	1	A3	15,54	0,02	1,1
S2	1	1	S1	7,77	0,01	1,2
S3	2	1	S1	5,179	0,005	1,2
S4	1	1	S2	3,884	0,005	1,3
S5	2	1	S2	2,589	0,003	1,3
S6	1	1	S4	1,942	0,003	1,4
S7	1	1	S6	0,971	0,001	1,5
S8	1	1	S7	0,486	0,001	1,6
S9	1	1	S8	0,2428	0,001	1,6

(a) X e Y definidos como nas tabelas anteriores

Tabela 3.8 - Soluções de TBM para a Curva de Calibração - MPE

Solu- ção	Preparo ^(a)			Conc., EDP abs e partes por mil		
	X	Y		C:MG/ML	EDP(SJ)	DM(SJ)
S1	0	1	A4	17.2	0.017	1.001
S2	1	3	A4	12.9	0.016	1.233
S3	1	1	A4	8.6	0.01	1.114
S4	1	1	S3	4.3	0.005	1.217
S5	1	1	S4	2.15	0.003	1.312
S6	1	1	S5	1.075	0.002	1.4
S7	1	1	S6	0.537	0.001	1.484

(a) X= nº de 200,0 uL de CCl₄ ; Y = nº de 200,0 uL da solução S; A4 da tabela 3.5

Tabela 3.9 - Soluções de BTCM para Curva de Calibração - MPE

Solu- ção	Preparo			Conc., EDP	abs e partes por mil	
	X	Y		C(mg/ml)	EDP	DP%
S1	0	1	A5	1,83	0,002	1,4
S2	1	3	A5	1,373	0,002	1,4
S3	1	1	A5	1,220	0,002	1,4
S4	1	1	A5	0,915	0,001	1,3
S5	1	1	S3	0,686	0,001	1,4
S6	1	1	S4	0,458	0,001	1,4
S7	1	1	S5	0,343	0,001	1,5

(a) X e Y como nas tabelas anteriores

Tabela 3.10 - Soluções de 4BE para Curva de Calibração - MPE

Solu- ção	Preparo			Conc., EDP	abs e partes por mil	
	X	Y		C(mg/ml)	EDP	DP%
S1	0	1	A6	21,90	0,04	2
S2	1	3	A6	16,43	0,03	2
S3	1	1	A6	10,95	0,02	2
S4	1	1	S3	5,48	0,01	2
S5	1	1	S4	2,74	0,01	2

(a) X e Y como nas tabelas anteriores

3.2.2 - Construção das Curvas de Calibração

Os critérios desenvolvidos para o 4CE foram os mesmos aplicados para os demais compostos.

As soluções do 4CE da tabela 3.6 foram injetadas com o mesmo método de injeção usado anteriormente, o Método da Coluna de Solvente (fig. 3.2). As injeções foram feitas na cabeça da coluna; para minimizar possíveis erros sistemáticos e termos maior confiabilidade nestes resultados, comparativamente aos dos estudos preliminares, procuramos uniformizar o tempo de permanência da agulha dentro da coluna, por meio de contagem mental. Também nos preocupamos com a profundidade de inserção da agulha ser uniforme, sem atingir o material de enchimento. Isto foi possível colocando-se um septo na agulha, encostado ao corpo da seringa e, em todas as injeções, inserindo a agulha até o septo tocar o injetor. Estes dois cuidados foram tomados porque existem referências de que a reprodutibilidade de injeção depende, também, da profundidade de inserção e do tempo de permanência da agulha na coluna⁽³⁴⁾. Previamente a cada injeção a seringa era lavada várias vezes com CCl_4 e secada sob vácuo. Depois de succionado o volume da solução, em torno de 1,0 μL , que é um volume adequado para seringas de 10,0 μL ⁽³⁴⁾, fazíamos a leitura diferencial, isto é, entre traços da escala graduada da seringa, e em duas posições: entre cerca de 1,0 e 2,0 μL e entre 2,0 e 3,0 μL ; durante esta operação confirmávamos não existirem bolhas de ar na coluna da solução, assim como resíduos na agulha, que seriam trazidos para o corpo da seringa ao se movimentar o embolo para fazer as leituras. Após cada injeção confirmávamos se a coluna de CCl_4 (cerca de 0,5 μL) havia diminuído, o que aumenta a confiabilidade de injeção total da amostra.

Foram feitas 42 injeções e as alturas e largura a meia altura foram medidas em milímetros, com aproximação de décimos de milímetro, de acordo com as observações de Ball e outros⁽⁴⁾. As áreas obtidas eram corrigidas para a atenuação de 1×10^{-12} e expressadas em cm^2 ; dividíamos estas áreas corrigidas pelo volume injetado e pela concentração da correspondente solução, obtendo o parâmetro "Acorr/m". A reprodutibilidade deste parâmetro era estudada pela sua Estimativa de Desvio Padrão Rela-

tivo, calculada com uma calculadora Hewlett-Packard, modelo 25, por :

$$EDP = \left[(x_i - \bar{x})^2 / N - 1 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde x_i = área calculada, $\bar{x}$ = média das áreas, N = número de áreas.

Baseados nos dados fornecidos por McNair e Bonelli⁽²³⁾, adotamos o critério de desprezar os dados referentes a cada solução que ampliassem a EDPR do parâmetro "Acorr/m" para valores acima de 5%. Seleccionamos os dados por solução, pois assim poderiam ser evidenciados erros determinados, tal como um erro de diluição. Posteriormente, calculamos o EDPR para o conjunto completo de dados, obtendo 5% de reprodutibilidade. Dos dados originais foram seleccionados 26 cromatogramas, cujos parâmetros estão na tabela 3.12.

Na tabela 3.12, a segunda coluna, Acorr(cm²) , foi obtida multiplicando-se as áreas originais pelo fator "atenuação original/ 1×10^{-12} " ; as EDP das Acorr (3^a coluna) foram calculadas adotando-se 0,2 mm para as incertezas nas medidas da altura e da largura a meia altura; as massas injetadas e seus EDP (5^a e 6^a coluna) foram calculadas por "concentração x volume injetado" e pela Propagação de Erros, para o produto, segundo Baccan e outros⁽³⁾; os parâmetros "Acorr/m" (7^a coluna) foram obtidos por "Acorr/vol.inj.xconc" e os EDP de Acorr/m foram calculados, como descrito acima, entre os dados de cada solução.

3.2.2.1 - Traçado das Curvas de Calibração do 4CE

Inicialmente locamos os pontos 1 a 15, e 16 a 26 da tabela 3,12 em dois gráficos (figuras 3.10 e 3.11) indicando os respectivos desvios das Acorr. Para desvio de cada área adotamos o maior entre, a reprodutibilidade por concentração (penúltima coluna da tabela 3.12) e o desvio inerente às áreas obti-

das por cálculo manual (4ª coluna da tab. 3.12) . Os desvios das massas injetadas (7ª coluna da tab. 3.12) não foram locados por serem pequenos para a escala do eixo das massas.

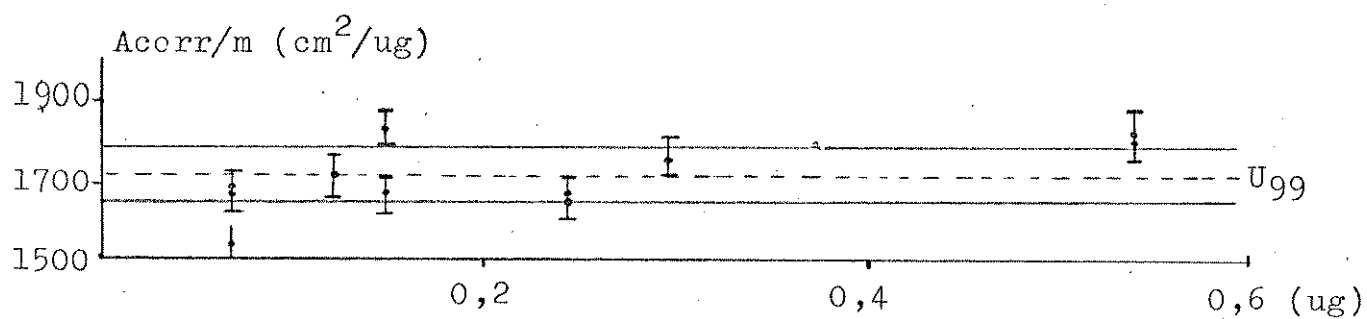
Locados os pontos, arbitrariamente, traçamos retas que incluíssem o maior número deles e passassem pela origem - são as retas tracejadas das figuras 3.10 e 3.11. Como visualmente a maioria dos pontos encontrava-se alinhada em cada reta, aplicamos o método de ajuste da reta por Regressão Linear para os conjuntos de pontos 1 a 15 e 16 a 28, determinando uma equação de reta para cada curva, as quais se encontram na tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Aplicação da Regressão Linear os dados do 4CE
(Equação da reta : $A = m.x + b$)

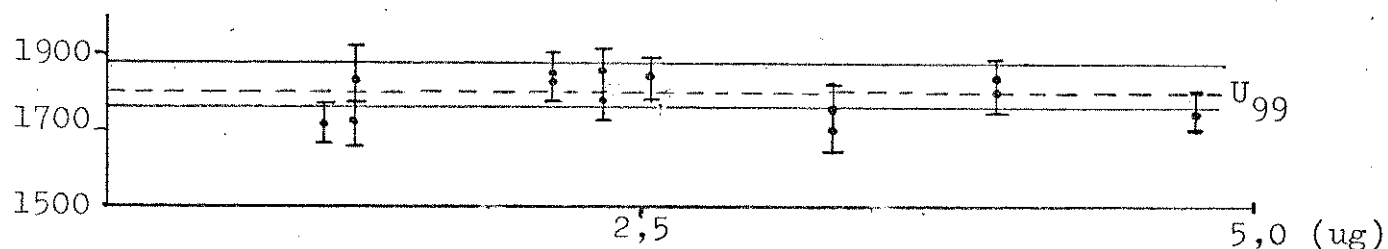
Dados ^(a)	m (coef. corr.)	b	Massas e desvios percentuais das áreas calculadas, relativas às Acorr médias da tab.3.12			
			massa (ug) ^a	EDPR _{Acorr}	massa(ug) ^a	EDPR _{Acorr}
1 a 15	1768,4	40,10	0,0674	44%	0,539	1%
	0,9971		1,08	3%	3,88	3%
16 a 28	1852,4	-19,45	0,0674	4%	0,539	1%
	0,9991		1,08	5%	3,88	1%
1 a 28	1780,1	5,25	0,0674	14%	0,539	2%
	0,9989		1,08	2%	3,88	2%

(a) Dados extraídos da tabela 3.12.

A má correlação da reta dos pontos 1 a 15, $A = 1768,4.x + 40,10$, com os dados dos pontos 16 a 26 e o fato da reta para 16 a 26 ter coeficiente linear negativo, $b = -19,45 \text{ cm}^2$, levou à aplicação da Regressão Linear para os 26 pontos, obtendo-se a terceira reta, $A = 1780,1.x + 5,25$. Como se constata das tabelas 3.11 e 3.12, esta reta correlaciona-se tão bem com os dados 1 a 25 quanto as retas dos conjuntos 1 a 15 e 16 a 26, mas desvia-se 14% da média das áreas obtidas experimentalmente. Ao aplicar a Regressão Linear para pontos cujo alinhamento seja duvidoso deve-se considerar que, por este método de ajuste de curvas, os pontos de maiores coordenadas podem forçar a definição da equação da reta, desviando-a das menores coordenadas. Como os maiores pontos podem ser os que se desviam do comportamento linear, a hipótese acima considerada deve ser verificada. O nosso critério para escolha de uma das duas melhores retas da tabela 3.11, isto é, as retas dos pontos 16 a 26 e 1 a 26, não podia ser o da opção pela que passa mais próximo da origem, porque em cromatografia, um desvio da origem pode ser devido a erros determinados, como adsorções na coluna, volumes mortos da coluna, etc. (33) e, por isto, adotamos o seguinte procedimento: aplicamos a regressão linear para os pontos 4 a 25 da tab. 3.12, eliminando os extremos da curva, também aplicamos a regressão linear aos conjuntos de pontos 7 a 26 e 12 a 26; nenhuma destas retas apresentou melhores resultados do que as retas 16 a 26 e 1 a 26. Em seguida, traçamos estas duas retas nos mesmos gráficos das retas gráficas arbitrárias e observamos que a reta 1 a 26 incluía o maior número de pontos experimentais e que poderia ser usada como Curva de Calibração do 4CE. Contudo, como o Coeficiente de Correlação desta reta, $r^2 = 0,9989$, não é um bom coeficiente, e como a inspeção visual da tabela 3.12 parece demonstrar uma tendência de diminuição das áreas conforme diminui a massa injetada, resolvemos analisar a relação $(A_{\text{corr}}/m) \times m$, que idealmente deve ser uma constante. A tentativa de plotar estes parâmetros para os 26 pontos revelou ser impraticável a interpretação do gráfico, por causa do acúmulo de pontos próximo da origem do eixo das massas; por isto fizemos os gráficos para os pontos 1 a 15 e 16 a 26, ver figuras 3.9 A e B.



(A) $U_{99} = (1729,89 \pm 72,85) \text{ cm}^2/\text{ug}$



(B) $U_{99} = (1810,54 \pm 46,53) \text{ cm}^2/\text{ug}$

Figura 3.9 - Reprodutibilidade do parâmetro A_{corr}/m para o 4CE. (A) : para concentrações 0,5393 a 0,0674 mg/ml; (B): para 4,315, a 1,079 mg/ml. Também estão representadas as medianas, M , as médias das populações, U e seus intervalos de confiança, para 99% de probabilidade

As Acorr/m destas duas figuras foi aplicado o Teste t de Student, que poderia representar, ou uma melhoria nos nossos critérios de rejeição de resultados, ou um novo critério. As expressões que fornecem a Média da População, U, e o seu Intervalo de Confiança, $\bar{x} \pm t/s \cdot \sqrt{N}$, pelo Teste t são:

$$U = \bar{x} \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq. 3-4}$$

onde U_{99} = Média da População para 99% de probabilidade; $\bar{x}$ = média das Acorr/m ; s = Estimativa do Desvio Padrão de Acorr/m ; N = número de medidas; t = parâmetro de Student, para 99% de probabilidade (3,18). Para aplicar o Teste t fizemos uma seleção preliminar de dados, na qual desprezamos, tentativamente, aqueles que, consideradas as suas incertezas, estivessem afastados demasiadamente da mediana, M; com a aplicação do teste t confirmamos que o critério das medianas foi satisfatório e que podíamos adotar para U_{99} e respectivos Intervalos de Confiança os valores que constam da figura 3.9 A e B. Como estes Intervalos de Confiança se superpõem, aplicamos a Regressão Linear para o conjunto representado pelos pontos neles incluídos, isto é, os pontos 1 a 4, 7 a 11, 13 a 21, 23, 25 e 26, da tabela 3.12, obtendo a reta $A = (1798,54 \text{ m} + 4,77) \text{ cm}^2/\text{ug}$, $r^2 = 0,9992$. Com esta reta interpolamos áreas que foram confrontadas com as Acorr da tabela 3.12, obtendo-se desvios percentuais ligeiramente superiores aos calculados para a reta $A = (1780,10 \text{ m} + 5,25) \text{ cm}^2/\text{ug}$, que é a reta para os pontos 1 a 28, já citada, a qual foi escolhida como a que melhor representa a Curva de Calibração do 4CE, nas nossas condições experimentais, e que está nas figuras 3.10 e 3.11. O desvio de 14% da Acorr para a massa de 0,0674 ug não pode ser explicado, porque são necessários experimentos minuciosos em torno e abaixo da correspondente concentração (0,0674 mg/ml), que são impraticáveis com cálculo manual de áreas e injeção da amostra com seringa.

Tabela 3.12 - Dados para a Curva de Calibração do 4 CE

	Vol.inje(a) tado(μL)	Acorr ^(b) (cm ²)	EDP ^(b) Acorr	Conc ^(c) (mg/ml)	massa ^(c) (μg)	EDP ^(c) da massa	Acorr/m ^(d) (cm ² /μg)	EDP da ^(d) Acorr/μg
1	0,9	7026	134	4,315	3,88	0,02	1809	
2	1,1	8306	143		4,75	0,03	1750	
3	0,9	7146	123		3,88	0,02	1840	3% 22
4	1,0	5566	79	3,164	3,16	0,02	1759	
5	1,0	5383	93		3,16	0,02	1701	
6	1,0	5381	94		3,16	0,02	1701	2% 5%
7	1,0	4037	70	2,157	2,16	0,01	1871	
8	1,1	4390	78		2,37	0,02	1850	
9	1,0	3853	69		2,16	0,01	1786	
10	0,9	3573	63		1,94	0,01	1841	
11	0,9	3619	63		1,94	0,01	1864	2% 4%
12	0,9	1670	29	1,079	0,971	0,006	1720	
13	0,9	1781	32		1,08	0,01	1835	
14	1,0	2027	36		1,08	0,01	1835	
15	1,0	1870	33		1,08	0,01	1734	4% 4%
16	1,0	984	16	0,5393	0,539	0,003	1825	
17	1,0	971	17		0,539	0,003	1800	1% 4%
18	1,1	524	9	0,2697	0,297	0,002	1766	
19	0,9	406	7		0,243	0,002	1673	
20	0,9	410	7		0,243	0,002	1689	3% 4%
21	0,9	210	4	0,1348	0,1213	0,0007	1731	
22	1,1	276	5		0,148	0,001	1861	
23	1,1	249	5		0,148	0,001	1679	5% 4%
24	1,0	104	2	0,0674	0,0674	0,0004	1543	
25	1,0	113	2		0,0674	0,0004	1677	
26	1,0	114	2		0,0674	0,0004	1691	5% 5%

(a) Com incerteza de 0,6%, segundo [34]; (b) Calculado com P006/01, com 0,2 mm de desvio para as medidas de h e W.5⁽⁴⁾; (c) Calculado com P007/01; (d) Calculado com P011/01.

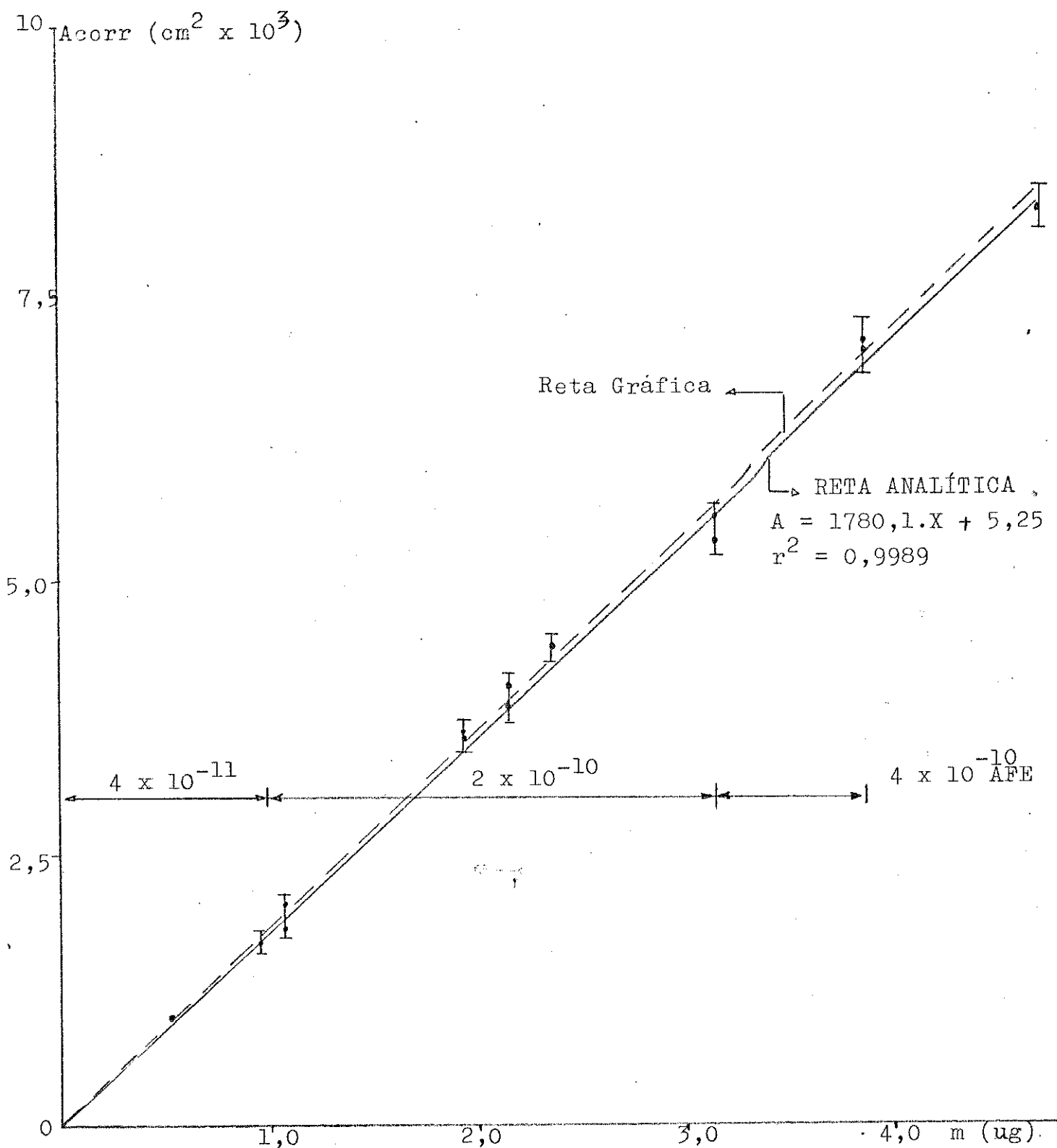


Figura 3.10 - Curva de Calibração do 4CE para a faixa de atenuações 4×10^{-10} - 4×10^{-11} AFE e concentrações 4,315 a 0,5393 mg/ml

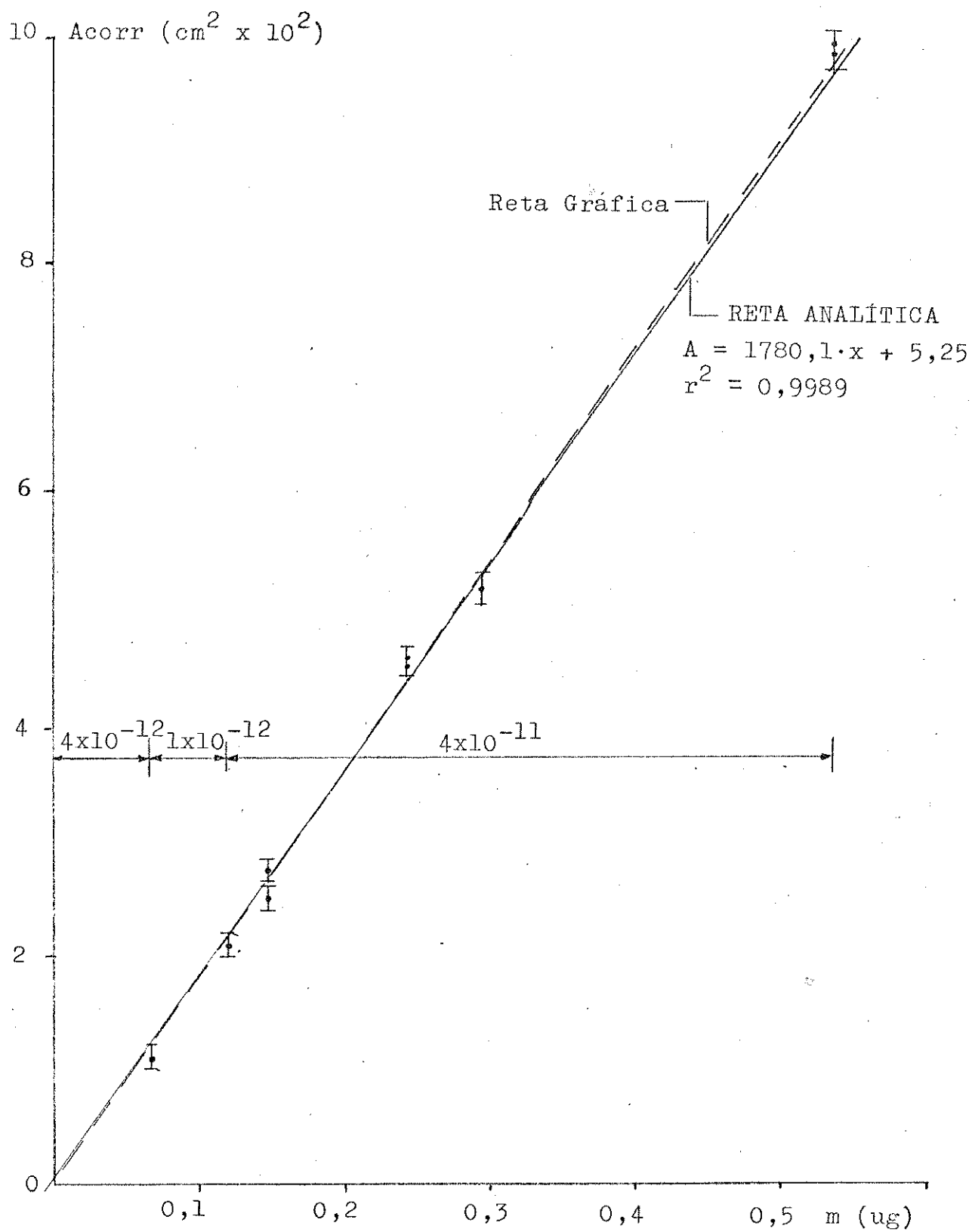


Figura 3.11 - Curva de Calibração do 4CE para a faixa de atenuações 4×10^{-11} - 4×10^{-12} AFE e concentrações 0,5393 a 0,0674 mg/ml

3.2.2.2 - Traçado das Curvas de Calibração do BCM

O procedimento para o BCM foi similar ao usado para o 4CE : primeiro as retas gráficas arbitrárias (tracejadas nas figuras 3.12 e 3.13) a partir dos dados da tabela 3.13.; em seguida aplicamos a regressão linear a vários conjuntos de pontos recaindo a escolha na reta de equação $A = 300,3 \times + 8,55$, $r^2 = 0,9989$. Aplicando-se esta reta às massas da tabela 3.13, as Acorr interpoladas diferem de 1% das médias das Acorr experimentais para as concentrações dos extremos da tabela, 0,2428 mg/ml e 15,54 mg/ml, e diferem de 1% a 2% das médias das Acorr para as demais concentrações. Como esta correlação da reta com os dados experimentais é boa não aplicamos o Teste t.

Tabela 3.13 - Dados para a Curva de Calibração do BCM

	Vol.inje tado (uL)	Acorr (cm ²)	EDP (b) Acorr	Conc (c) (mg/ml)	Massa(c) inj (ug)	EDP (C) da massa	Acorr/m (cm ² /ug)	EDP Acorr/ug
1	0,9	4435	124	15,54	14,0	0,1	317	
2	0,9	4090	114		14,0	0,1	292	
3	0,9	4090	114		14,0	0,1	292	5%
4	1,0	2394	66	7,77	7,77	0,05	308	
5	1,0	2332	65		7,77	0,05	300	
6	0,9	2160	60		6,99	0,04	309	
7	1,0	2362	66		7,77	0,05	304	1% 3%
8	1,0	1530	42	5,179	5,18	0,03	295	
9	0,9	1380	37		4,66	0,03	296	
10	1,0	1548	41		5,18	0,03	295	1% 3%
11	1,0	1167	31	3,884	3,88	0,02	300	
12	0,9	986	28		3,50	0,02	282	4% 3%
13	1,0	801	22	2,589	2,59	0,02	309	
14	1,0	783	20		2,59	0,02	302	2% 3%
15	1,1	675	18	1,942	2,14	0,01	316	
16	1,1	645	18		2,14	0,01	332	3% 4%
17	1,0	315	9	0,971	0,971	0,06	324	
18	1,0	317	9		0,971	0,06	326	3% 4%
19	0,9	129	4	0,486	0,437	0,03	295	
20	1,0	161	4		0,486	0,03	331	
21	1,0	161	4		0,486	0,03	331	7% 5%
22	1,0	80	2	0,2428	0,243	0,02	329	
23	1,0	80	2		0,243	0,02	329	
24	1,0	83	2		0,243	0,02	342	2% 5%

(a) a (d) como na tabela 3.12.

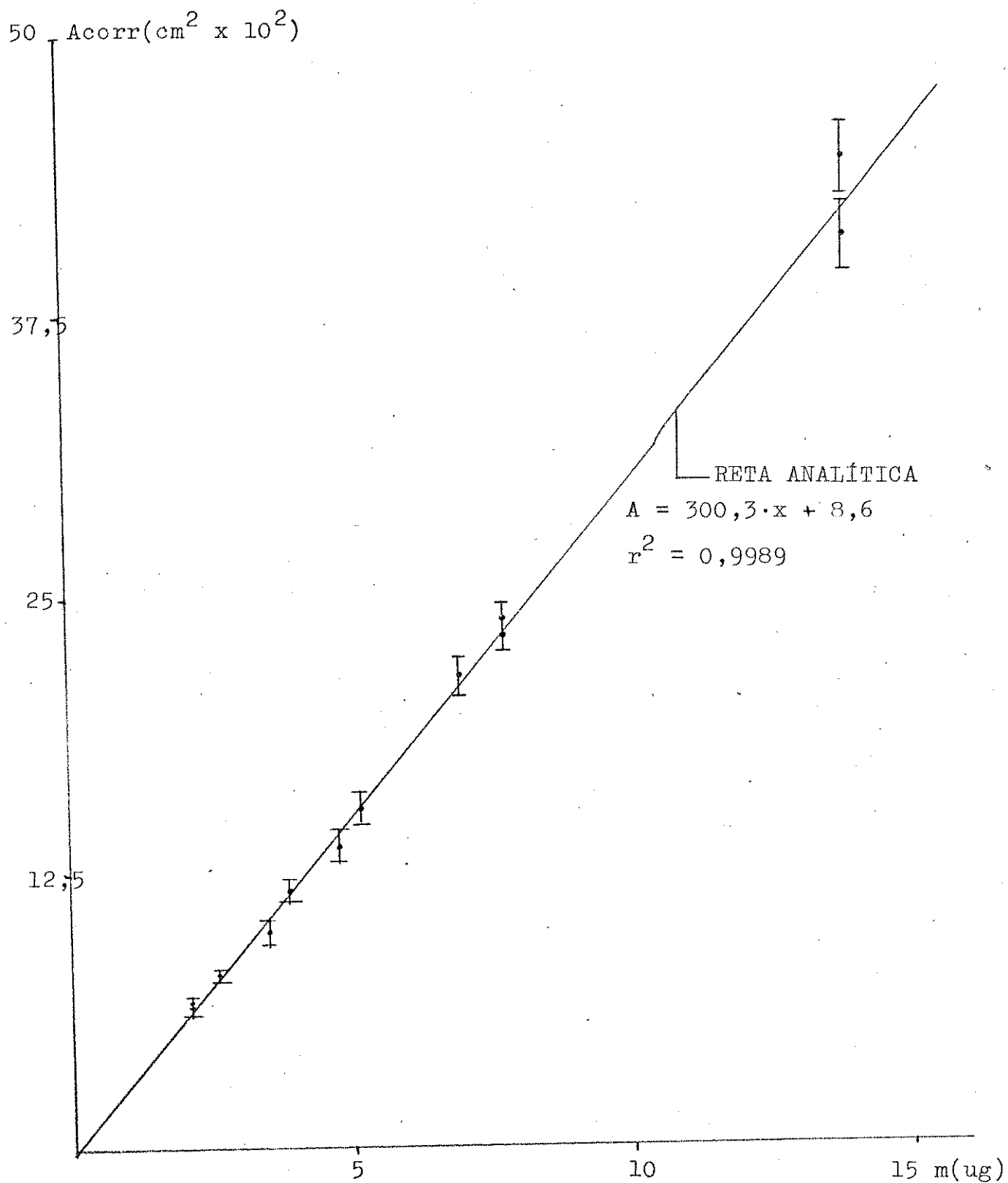


Figura 3.12 - Curva de Calibração do BCM para a faixa de atenuações 8×10^{-10} a 8×10^{-11} AFE e concentrações 15,54 a 2,589 mg/ml.

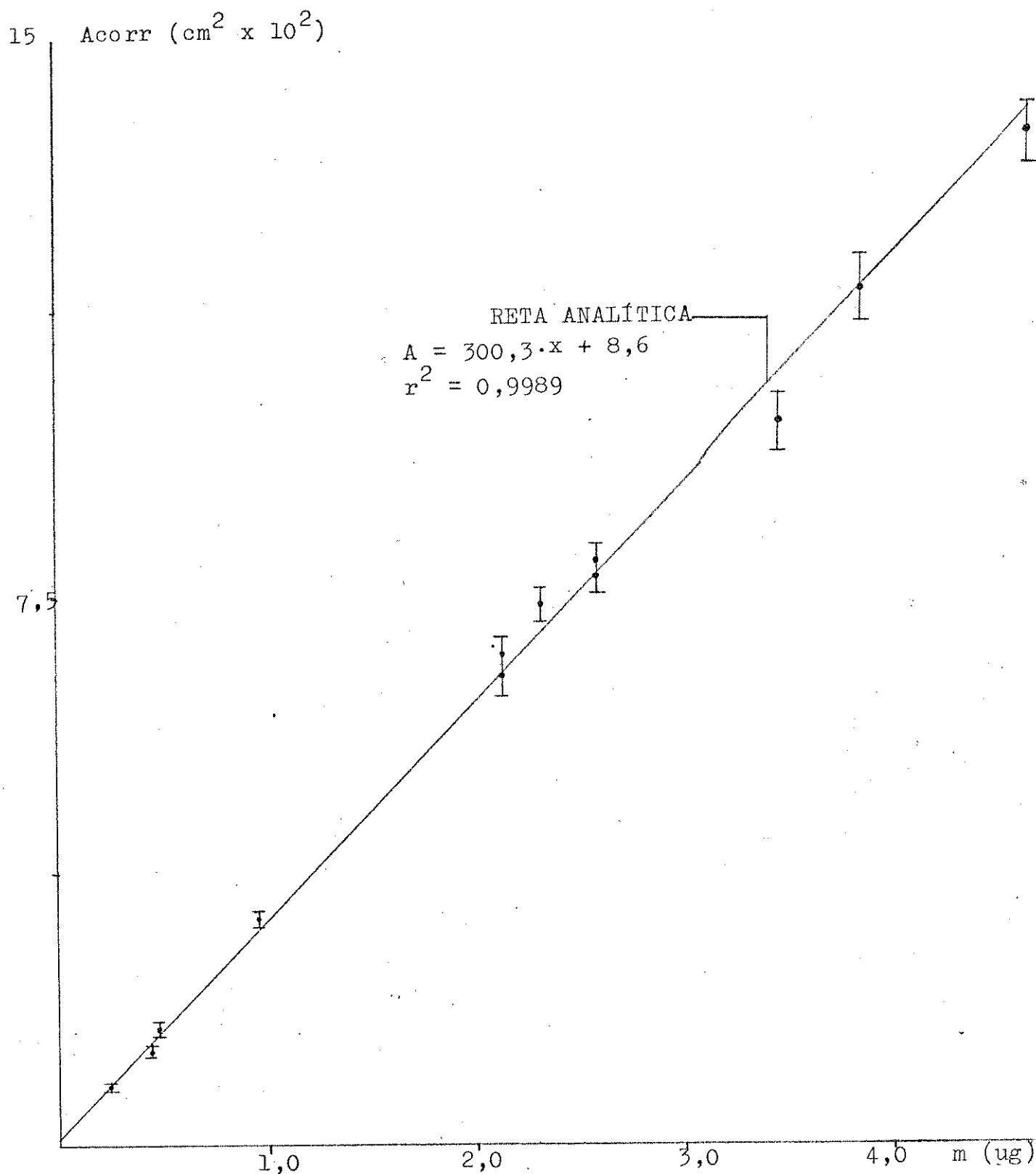


Figura 3.13 - Curva de Calibração do BCM para a faixa de atenuações 16×10^{-11} - 1×10^{-11} AFE e concentrações 3,884 a 0,2428 mg/ml.

3.2.2.3 - Traçado da Curva de Calibração do TBM

A confecção desta curva tornou necessário a adoção de critérios complementares àqueles usados para as curvas de calibração anteriores : a aplicação da Regressão Linear resultou em equações de retas aparentemente insatisfatórias e a interpretação dos resultados revelou que o critério de rejeição de dados anteriormente usado não era suficiente para o caso do TBM. Segue uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados.

Os dados números 1 a 21 da tabela 3.14 foram selecionados entre 24 dados originais, pelo mesmo critério de rejeitar as Acorr/m que estivessem fora da faixa de 5% de EDPR - descrito em 3.2.2.1. Os resultados desta tabela correspondem ao terceiro experimento realizado para o TBM. O primeiro experimento foi descartado, porque o conjunto de dados mostrava um comportamento aleatório de Acorr X massa injetada que nos fez suspeitar de erros nas diluições. Preparamos novas soluções (as que constam da tabela 3.14) e obtivemos resultados consideravelmente melhores.

Contudo, estes dados não apresentavam boa correlação linear e decidimos repetir as medidas. Aumentamos a velocidade do papel no registrador, de 3 para 6 cm/min, para aumentar a confiabilidade das medidas de largura dos picos a meia altura; por esta razão os "EDP da Acorr" e os "EDP da Acorr/m" são bastante melhores do que os que foram obtidos no segundo experimento. A melhor qualidade dos dados do terceiro experimento, mais o fato de que a correlação entre eles é satisfatoriamente coincidente com a correlação entre os dados do segundo experimento é que nos fez decidir pela não reprodução destes.

As tentativas iniciais de definir uma equação de reta para o TBM estão resumidas na tabela 3.15; estes são os melhores resultados obtidos com vários conjuntos de dados da tabela 3.14

Tabela 3.14 - Dados para a Curva de Calibração do TBM.

	Vol ^(a) (uL)	Acorr ^(b) (cm ²)	EDP ^(b) Acorr	Conc ^(c) (mg/ml)	Massa ^(c) (ug)	EDP ^(d) da massa	Acorr/m (Cm ² /ug)	EDP da Acorr/ug
1	1,3	227	25	17,20	22,4	0,1	102	
2	1,3	2284	25		22,4	0,1	102	
3	1,3	2336	25		22,41	0,1	104	1%
4	1,3	1663	18	12,90	16,8	0,1	99	
5	1,3	1652	18		16,8	0,1	99	
6	1,2	1554	16		15,5	0,1	100	1% 2%
7	1,2	1025	11	8,60	10,3	0,1	99	
8	1,3	1111	12		11,2	0,1	99	
9	1,3	1122	12		11,2	0,1	100	1% 2%
10	1,3	499	6	4,300	5,59	0,03	99	
11	1,3	527	6		5,59	0,03	94	
12	1,3	533	6		5,59	0,03	95	3% 4%
13	1,2	255	3	2,150	2,58	0,02	99	
14	1,3	272	3		2,80	0,02	97	
15	1,2	254	3		2,58	0,02	98	4% 4%
16	1,3	120	1	1,075	1,40	0,01	86	
17	1,3	119	1		1,4	0,01	85	
18	1,3	112	1		1,40	0,01	80	4% 8%
19	1,3	53	0,6	0,537	0,698	0,004	76	
20	1,3	58	0,6		0,698	0,004	83	
21	1,3	58	0,6		0,698	0,004	83	5% 9%

(a) a (d) como na tabela 3.12.

Tabela 3.15 - Aplicação da Regressão Linear aos dados do
TBM (Equação da Reta : $A = m X + b$)

Dados	COef.Ang. (m)	Coef.Lin. (b)	Massas e desvios percentuais das áreas calculadas relativos às Acorr(b) da tabela 3.14.			
	Coef. Correlação		massa(a) (ug)	DR% da Acorr	massa (ug)	DR% da Acorr
11 a 21	102,81	-31,05	0,698	28	11,2	8
	0,9996		2,58	1	22,4	1
4 a 21	100,53	-21,26	0,698	13	11,2	1
	0,9997		2,58	3	12,4	3
7 a 21	100,84	-22,36	0,698	15	11,2	1
	0,9993		2,58	7	22,4	3
4 a 18	100,86	-25,13	0,698	20	11,2	9
	0,9996		2,58	2	22,4	3
Dados sele- ciona- dos(c).	102,52	-22,10	0,698	12	5,59	4
	0,9999		1,40	6	16,80	3
			2,58	5	22,4	1

(a) Dados da tabela 3.14.

(b) Média das Acorr da tabela 3.14.

(c) Explicado no texto.

Plotamos a reta dos pontos 4 a 21, porque é a que fornece melhores reprodutibilidades entre áreas interpoladas e experimentais e verificamos que uma reta paralela a ela poderia passar pelos pontos 1 a 3, 7 a 9 e 13 a 21. Esta reta, denominada "Reta Analítica de Dados Seleccionados" consta da tabela 3.15; ela apresenta excelente coeficiente de correlação ($r^2 = 0,9999$), contudo como se pode verificar pela reprodutibilidade das áreas interpoladas com ela, é uma reta tendenciosa, uma vez que as diferenças entre estas áreas e as áreas experimentais médias diminuem progressivamente no sentido das soluções mais concentradas. Assim, a tabela 3.15 reúne informações que permitem concluir que os dados mal correlacionados são os correspondentes às menores concentrações, porque mesmo eliminando-se os dados das maiores concentrações, não se obtém uma reta que os represente satisfatoriamente, como demonstrado pelas diferenças entre áreas interpoladas e áreas experimentais.

Decidimos verificar a reprodutibilidade do parâmetro A_{corr}/m , o que está representado na figura 3.14.

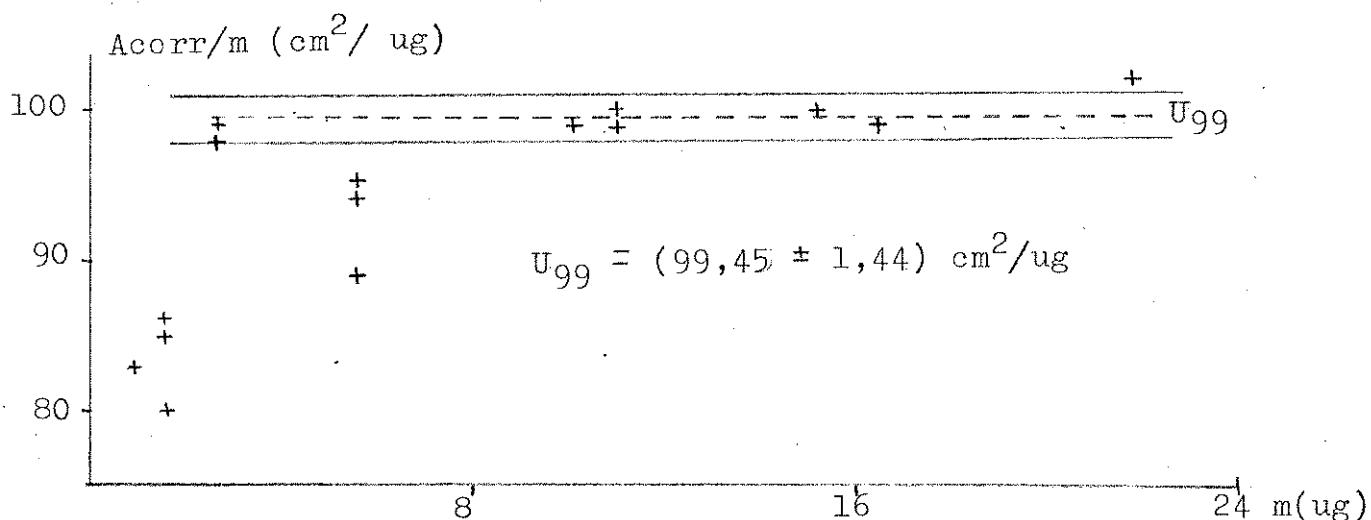


Figura 3.14 - Reprodutibilidade do parâmetro A_{corr}/m para o TBM . Concentrações conforme o texto.

Nesta figura a reta horizontal tracejada é a Média da População, U_{99} , com grau de confiança 99%, segundo o Teste $t^{(3)}$, para os seguintes pontos da tabela 3.14 : 1, 2, 4 a 9, 13 a 15, e o intervalo de áreas compreendido entre as retas cheias paralelas a U_{99} é o correspondente Intervalo de Confiança da Média. A figura indica que não se pode esperar alinhamento dos pontos das massas 0,698 ug e 1,4 ug (pontos 19 a 21 e 16 a 18 da tabela 3.14) ao se aplicar a Regressão Linear para obtenção da correspondente Curva de Calibração. Ela também indica que a mesma conclusão não é tão evidente para os pontos (22,4 ug, 104 cm²/ug) (5,59 ug, 94 cm²/ug) e (55,9 ug, 95 cm²/ug), os quais se acrescentados à população de pontos da figura 3.14, resultariam numa nova população de média e intervalo de confiança igual a :

$$U'_{99} = (99,07 \pm 2,13) \text{ cm}^2/\text{ug}$$

que é compatível com o valor 99 cm²/ug, que é a mediana das duas populações acima descritas. Como para a população de média 99,07 cm²/ug, o Desvio Padrão Relativo é de 3%, que é um valor bem inferior aos 5% anteriormente adotados para rejeição de resultados, decidimos que a reta $A = (102,96 x - 31,89) \text{ cm}^2$, obtida com os pontos 1 a 9 e 11 a 15 da tabela 3.14 representam satisfatoriamente a Curva de Calibração do TBM - o ponto (5,59 ug, 89 cm²/ug) foi excluído por distanciar-se demais do intervalo de confiança. A Curva de Calibração do TBM e a Média e o Intervalo de Confiança adotados como valores finais estão nas figuras 3.15 A e B.

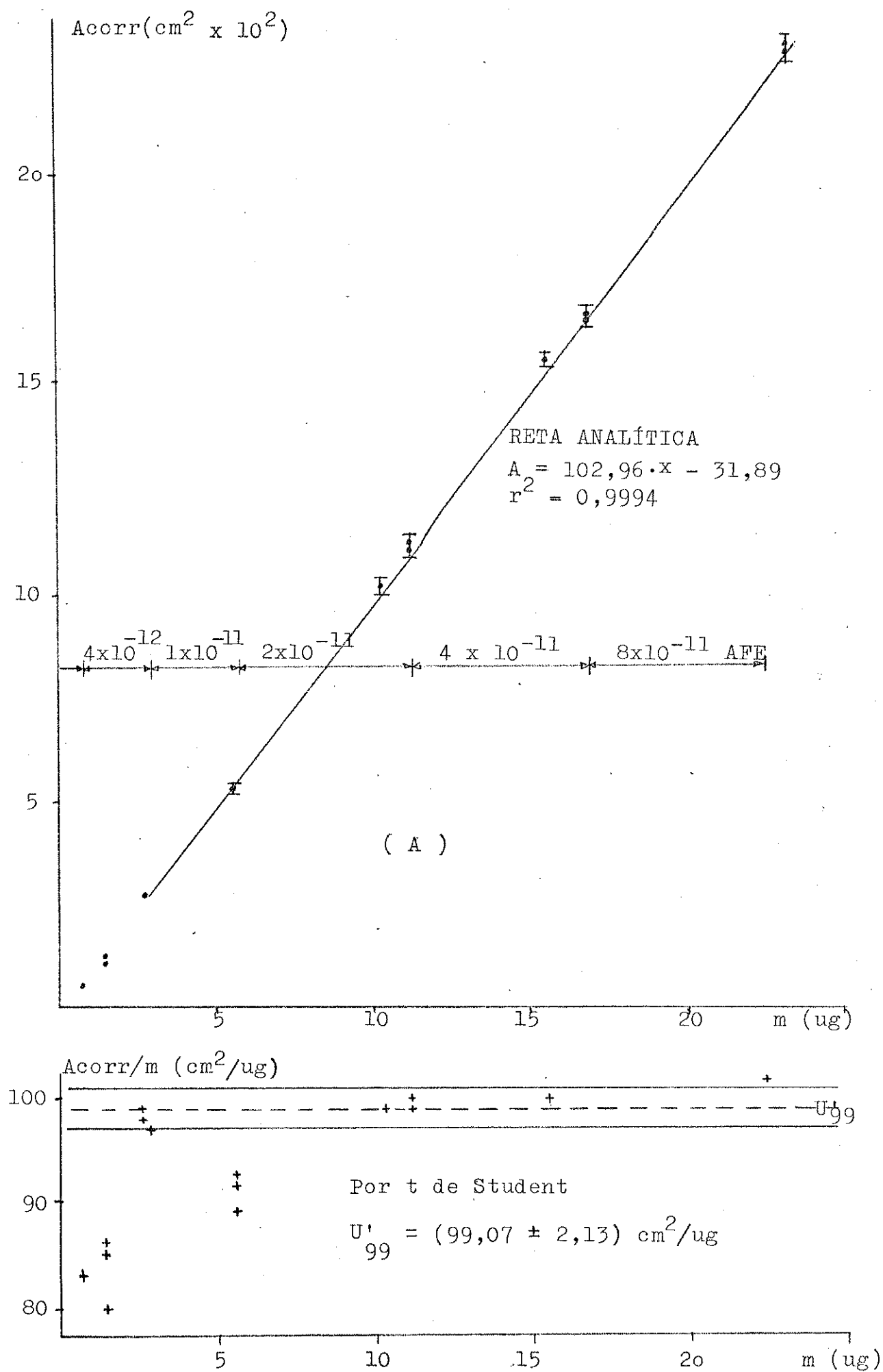


Figura 3.15 - A : Curva de Calibração do TBM (reta cheia)
 B : Reprodutibilidade do parâmetro A_{corr}/m do TBM.

3.2.2.4 - Traçado da Curva de Calibração do BTCM

Os mesmos critérios usados para o TBM foram necessários para o BTCM : 19 cromatogramas foram selecionados entre os 25 iniciais, originando a tabela 3.16; posteriormente, com o estudo de A_{corr}/m X massa injetada (figura 3.17 B), selecionamos os pontos de números 1, 3, 4 a 7, 9, 10, 12, 13 e 16 e , como as A_{corr} dos pontos 17 e 18 são compatíveis com a A_{corr} do 16 (vide colunas 2 e 3 da tabela 3.16) elas foram adicionadas ao conjunto selecionado para aplicação da Regressão Linear, originando a reta cheia da figura 3.17 A, que é :

$$A = (221,03 \times - 7,46) \text{ cm}^2$$

Esta reta resulta em desvios em torno de 5% e 1% para as massas 0,412 ug e 2,20 ug, que é adequado para as condições de análise, uma vez que como o BTCM elui sobre a cauda do solvente, deve-se esperar baixa reprodutibilidade entre as áreas conforme as concentrações das soluções injetadas diminuem, pois, não existe uniformidade na definição da linha de base inclinada. Aliás, deve-se notar, na figura 3.17 A, que a reta acima só é válida em torno e acima da massa 0,412 ug, pois abaixo dela o pico do BTCM fica totalmente encoberto pelo do solvente. A título de ilustração deste problema reproduzimos, na figura 3.16, os picos integrados do BTCM para injeções das soluções de concentrações 1,830 mg/ml e 0,343 mg/ml.

Tabela 3.16 - Dados para a Curva de Calibração do BTCM

	Vol ^(A) (ul)	Acorr ^(b) (cm ²)	EDP ^(b) Acorr	Conc ^(c) (mg/ml)	Massa ^(c) (ug)	EDP ^(c) massa	Acorr/m ^(d) (cm ² /ug)	EDP Acorr/m
1	1,21	478	13	1,830	2,20	0,01	218	
2	1,2	498	14				227	
3	1,2	485	14				220	2%
4	1,2	359	10	1,373	1,65	0,01	218	
5	1,2	355	11				215	1% 2%
6	1,1	288	8	1,220	1,34	0,01	215	
7	1,3	335	10		1,59		211	
8	1,2	337	10		1,46		230	3% 5%
9	1,2	237	7	0,915	1,10	0,01	216	
10	1,2	237	7				216	
11	1,2	224	7				204	3% 5%
12	1,2	174	5	0,686	0,823	0,005	211	
13	1,2	178	5				216	2% 4%
14	1,2	116	3	0,458	0,550	0,003	211	
15	1,3	121	4		0,595	0,004	220	3% 5%
16	1,2	88	3	0,343	0,412	0,003	214	
17	1,2	84	3				204	
18	1,2	84	3				204	3% 5%
19	1,2	-----		0,229	---	encoberto pelo solvente		

(a) a (d) como na tabela 3.12.

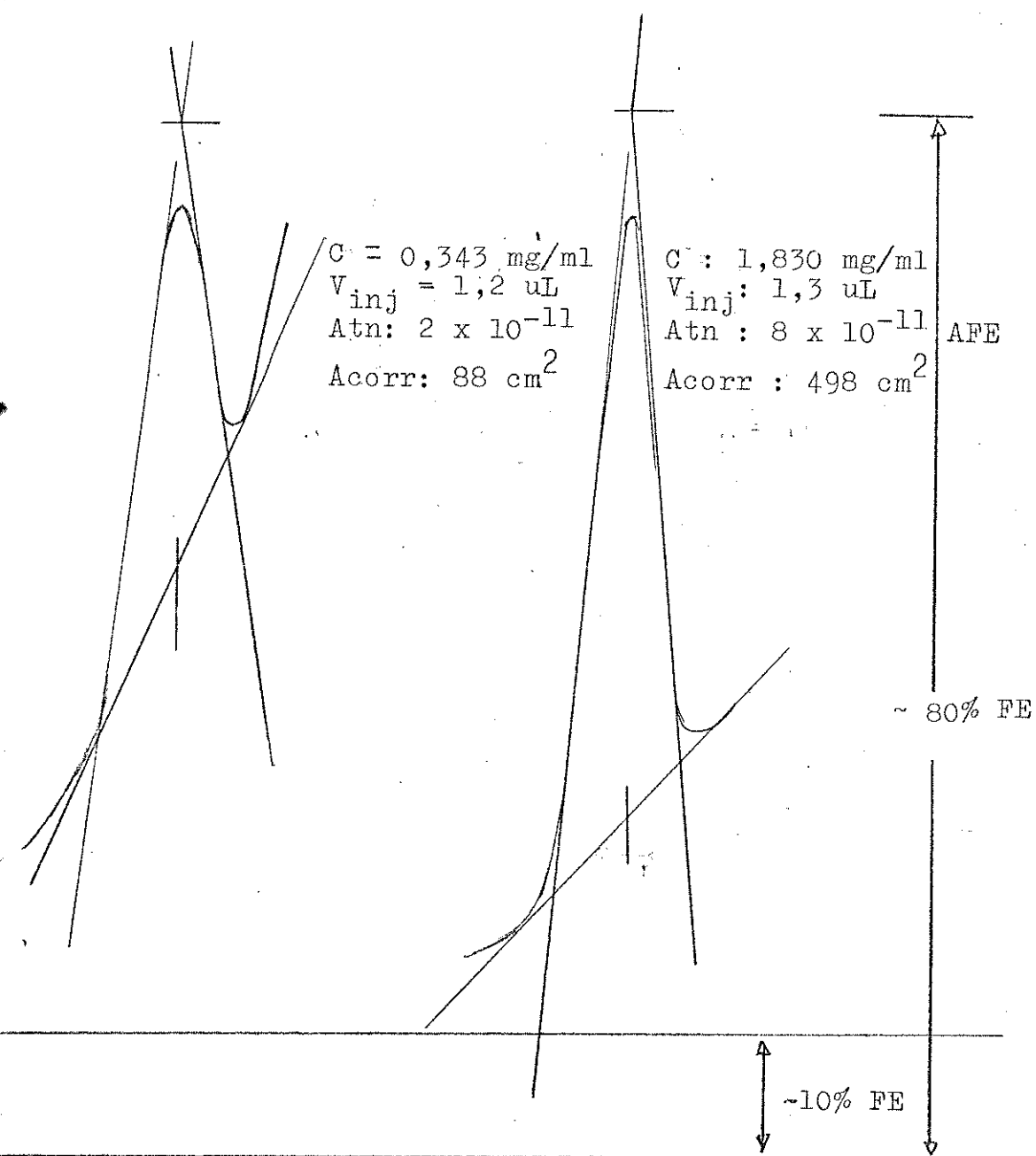


Figura 3.16 - Um dos cromatogramas usados para levantamento de dados para a Curva de Calibração do BTCM.

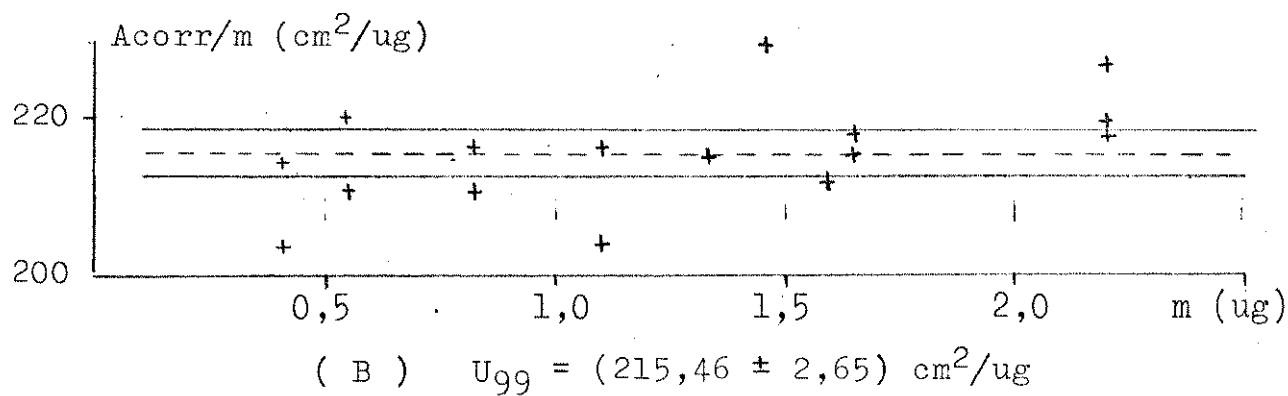
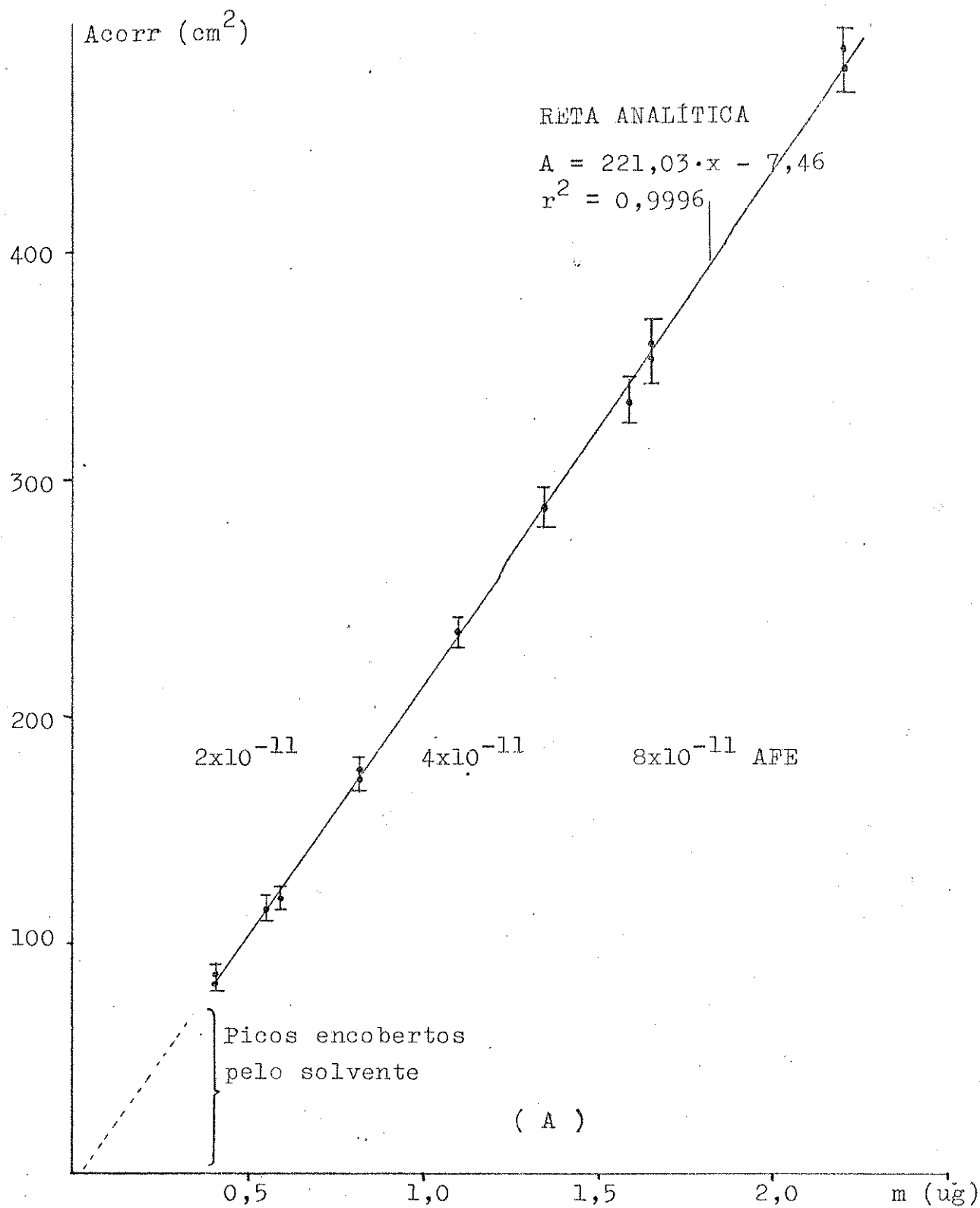


Figura 3.17 - A : Curva de Calibração do BTM;
B : Reprodutibilidade do parâmetro Acorr/m.

3.2.2.5 - Traçado da Curva de Calibração do 4BE

Os dados dos 10 pontos para o 4BE estão na tabela 3.17. Como foi necessário trabalhar com um número de pontos bem menor do que nos casos anteriores, usamos atenuações e velocidade do papel do registrador de modo a ter áreas iniciais em torno de 20 a 25 cm², para diminuir o erro nos cálculos das mesmas. A seleção de dados pelos 5% de reprodutibilidade por concentração inetada não foi adotada, porque só dispunhamos de dois pontos por solução. Por isto, optamos por estudar Acorr/m X m e aplicar o Teste t (figura 3.18 B) que revelou que os pontos 3,9 e 10 da tabela 3.17 deveriam ser desprezados; aplicando a Regressão Linear para os demais pontos obtivemos a reta :

$$A = (172,71 \times + 5,46) \text{ cm}^2,$$

que fornece reprodutibilidades para as áreas interpoladas que variam entre 2 e 4%, relativamente às correspondentes Acorr da tabela 3.17. Esta reta está na figura 3.18 A, onde os desvios anotados para as áreas correspondem ao Desvio Padrão Relativo dos 7 pontos usados na Regressão Linear.

Tabela 3.17 - Dados para a Curva de Calibração do 4 BE

	Vol ^(a) (uL)	Acorr ^(b) (cm ²)	EDP ^(b) Acorr	Conc. (mg/ml)	Massa ^(c) (ug)	EDP ^(c) massa	Acorr/m ^(d) (cm ² /ug)
1	1,3	4883	32	21,90	28,5	0,2	172
2	1,3	4993	34				175
3	1,2	2623	19	16,43	19,7	0,1	133
4	1,3	3625	64		21,4	0,1	169
5	1,2	2338	46	10,95	13,1	0,1	177
6	1,2	2262	44				172
7	1,3	1102	20	5,48	6,58	0,04	168
8	1,2	1263	22		7,12	0,04	177
9	1,2	635	11	2,74	3,29	0,02	193
10	1,2	611	10				186

(a) a (d) como na tabela 3.12.

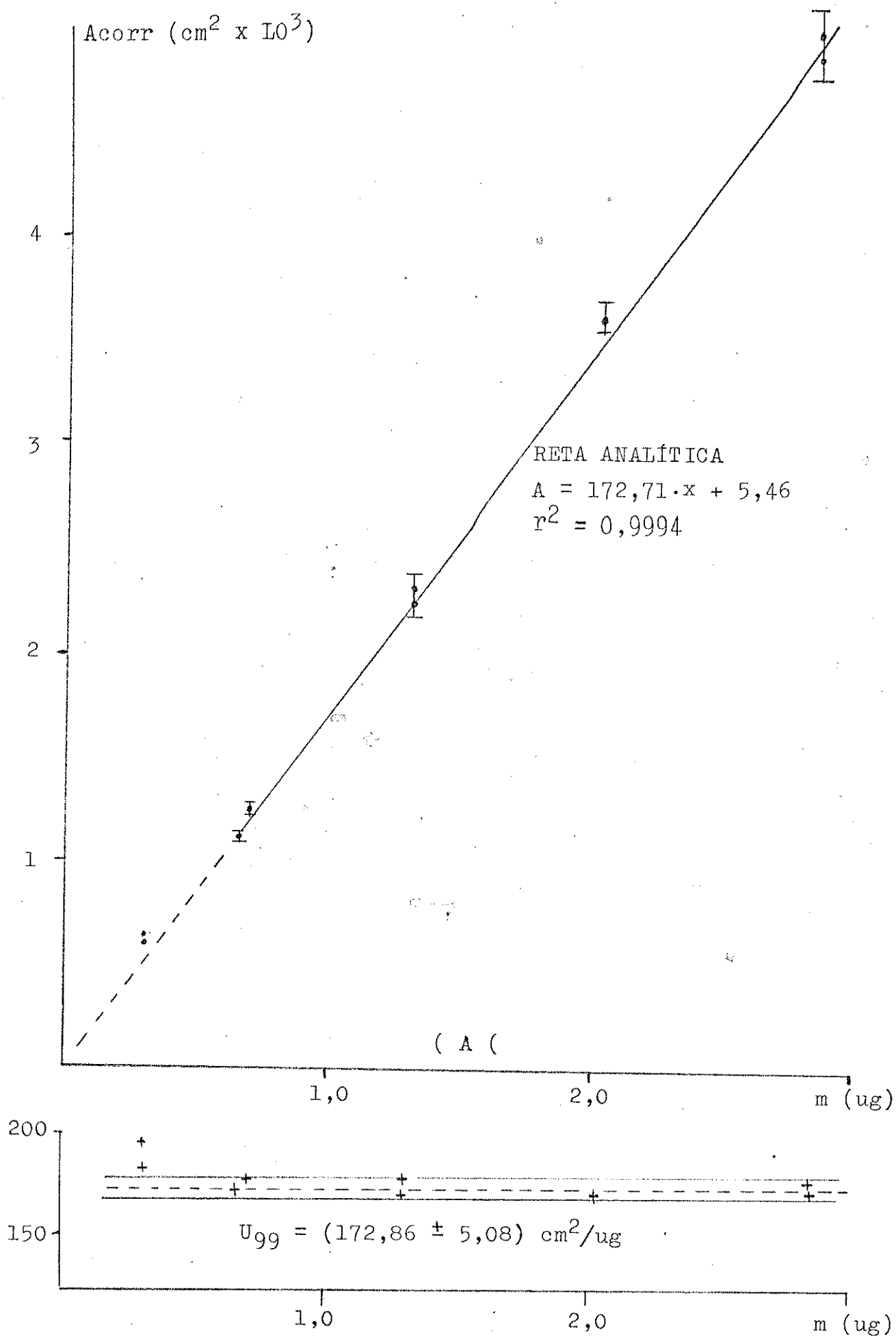


Figura 3.18 - A : Curva de Calibração do 4BE;
 B : Reprodutibilidade do parâmetro A_{corr}/m .

3.3 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE PADRONIZAÇÃO INTERNA, MPI

Para estabelecer as curvas de Razão de Áreas X Razão das Massas ($R_a \times R_m$) para cada composto, isoladamente e misturado com os demais, em solução em CCl_4 , usamos o nC-10 como Padrão Interno, PI, a partir dos resultados preliminares.

Trabalhamos com faixas de concentração compatíveis com as linearidades de Acorr X massa observadas no MPE e com o objetivo de operar próximo do limite de detecção do DIC; as áreas dos picos foram calculadas por triangulação (manual). Definimos curvas $R_a \times R_m$ e $R_a \times C$ (C = concentração) para os cinco perhalogenados, usando a coluna de 10% Apiezon L + 2% KOH/Chromosorb WHP 100-120 mesh, 1,5 m, 2 mm DI, de vidro silanizado; para o BCM também foi usada uma coluna de 1,5% OV-17 /1,95 % QF-1/ Anakrom ABS 80-100 mesh, 1,5 m, 2 mm DI, de vidro silanizado. Os procedimentos gerais são os mesmo descritos na secção 3.2; modificações são descritas.

3.3.1 - Preparo das Soluções

Nas tabelas 3.18 a 3.31 estão as massas, volumes e concentrações das soluções estoque com as quais eram preparadas, por diluições sucessivas, os conjuntos de soluções denominados Soluções de Partida para MPI (tabelas 3.19 a 3.24 e 3.32). Nas tabelas 3.25 a 3.30 e 3.33 estão as soluções usadas para MPI, com as respectivas Razões das Massas. Na tabela 3.34 estão as soluções usadas para os estudos de $R_a \times C$. Estas soluções foram obtidas a partir da solução mais concentrada das usadas para MPI, por diluições sucessivas, na proporção 1:1 v/v, com CCl_4 puro. Como amostra e PI são dissolvidos juntos, as R_m dessas soluções são constantes e iguais à R_m da primeira solução para cada composto. Nos casos de diluição (excetua-se as tabelas 3.18 e 3.31) utilizamos o método da adição de volumes fixos, já descrito, como especificado nas respectivas tabelas.

Todas as concentrações e desvios padrão foram calculados com um microcomputador PC-1211 RC; eles estão indicados nas

tabelas. Os valores assim calculados contêm erros desprezíveis de arredondamento, uma vez que para calcular grandezas derivadas de outras previamente calculadas (Rm, por exemplo, que é a razão entre concentrações) os programas foram montados de forma a armazenar estas últimas com o maior número de dígitos compatível com o microcomputador.

Tabela 3.18 - Soluções Estoque para MPI dos compostos isolados

Solução	Composto	Massa (b)	Concentração(c)	(d)	(e)
		(mg $\pm$ 0,01)	(mg/ml)	EDP	DP‰
1 C	BTM	35,97	7,165	0,014	2
2 C ₁ ^(a)	4 CE	20,55	4,094	0,008	2
2 C ₂ ^(a)	4 CE	10,79	2,149	0,005	2
3 C	BCM	32,17	6,408	0,013	2
4 C	TBM	86,36	17,203	0,034	2
5 C	4 BE	219,43	43,711	0,087	2

(a) Foram realizados dois experimentos isoladamente.

(b) Obtidas com microbalança Mettler M-22

(c) Volume total = (5,02 $\pm$ 0,01) ml

(d) Calculados segundo Baccan (32)

(e) Desvio Padrão Relativo em partes por mil

Tabela 3.19 - BTM : Soluções de partida para o MPI

Solução	Preparo ^(a)			Concentrações (mg/ml) e EDP abs. e partes por mil		
	X	Y		C. I%J	EDP %	DP %M %
P1	0	1	1C	7.165	0.014	2.011
P2	1	1	P1	3.583	0.008	2.102
P3	1	1	P2	1.791	0.004	2.19
P4	1	1	P3	0.896	0.002	2.274
P5	1	1	P4	0.448	0.001	2.355

(a) X = n° de volumes (200,0 ± 0,1)uL de CCl₄ ; Y = n° de 200,0 uL da solução indicada.

(b) Calculados com programa p002/01.

Tabela 3.20- 4 CE : Soluções de Partida para o MPI

Solução	Preparo ^(a)			Concentrações(mg/ml) e EDP abs. e partes por mil		
	X	Y		C. I%J	EDP %	DP %M % ^(b)
P1	0	1	2C ₁	4.094	0.008	2.051
P2	1	1	P1	2.047	0.004	2.14
P3	1	1	P2	1.023	0.002	2.226
P4	1	1	P3	0.512	0.001	2.309
P5	1	1	P4	0.256	0.001	2.389

(a) e (b) Como na tabela 3.18.

Tabela 3.21 - 4 CE : Soluções de Partida para o MPI (2º ex
perimento)

Solução	Preparo			Concentrações (mg/ml) e EDP abs. e partes por mil		
	X	Y		C. I%J	EDP %	DP %M %
P1	0	1	2C ₂	2.1494	0.0047	2.1971
P2	1	1	P1	1.0747	0.0025	2.2808
P3	1	1	P2	0.5374	0.0013	2.3616
P4	1	1	P3	0.2687	0.0007	2.4397
P5	1	1	P4	0.1343	0.0003	2.5154

(a) e (b) como na tabela 3.19.

Tabela 3.22 - BCM : Soluções de Partida para o MPI

Solução	Preparo (a)			Concentrações (mg/ml) e EDP abs e partes por mil		
	X	Y		C. I%J	EDP %	DP %M % (b)
P1	0	1	3C	6.408	0.013	2.016
P2	1	1	P1	3.204	0.007	2.107
P3	1	1	P2	1.602	0.004	2.194
P4	1	1	P3 3	0.801	0.002	2.278
P5	1	1	P4	0.401	0.001	2.359

(a) e (b) como na tabela 3.19.

Tabela 3,23 - TBM : Soluções de Partida para o MPI

Soluções	Preparo (a)			Concentrações (mg/ml) e EDP		
				abs e partes por mil		
	X	Y		C:MG/ML	EDP(PJ)	DM(PJ) (b)
P1	0	1	4C	17.203	0.034	1.995
P2	1	1	4C	8.602	0.018	2.087
P3	1	1	P2	4.301	0.009	2.175
P4	1	1	P3	2.15	0.005	2.26
P5	1	1	P4	1.075	0.003	2.341
P6	1	1	P5	0.538	0.001	2.42

(a) e (b) como na tabela 3.19.

Tabela 3.24 - 4 BE : Soluções de Partida para o MPI

Soluções	Preparo (a)			Concentrações (mg/ml) e EDP		
				abs e partes por mil		
	X	Y		C. I%J	EDP %	DP %M % (b)
p1	0	1	5 C	43.711	0.087	1.993
P2	1	3	5 C	32.783	0.072	2.187
P3	1	1	P1	21.856	0.046	2.085
P4	1	1	P2	10.928	0.024	2.173
P5	1	1	P3	5.464	0.012	2.257
P6	9	1	5 C	4.371	0.009	2.06

(a) e (b) como na tabela 3.19.

Tabela 3.25 - BTCM : Soluções para o MPI

Solução	Preparo ^(a)		BTCM		n C-10 ^(b)		Razão Massas ^(c)	
	X	Y	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
1 C1	1	1 P1	3.583 2.1	0.008	0.156 3.4	0.001	23.04 4.02	0.09
1 C2	1	.75 P2	3.071 2.1	0.006	0.178 3.4	0.001	17.28 4.02	0.07
1 C3	1	1 P2	1.791 2.2	0.004	0.156 3.4	0.001	11.52 4.06	0.05
1 C4	1	1 P3	0.896 2.3	0.002	0.156 3.4	0.001	5.76 4.11	0.02
1 C5	1	1 P4	0.448 2.4	0.001	0.156 3.4	0.001	2.88 4.15	0.01
1 C6	1	1 P5	0.224 2.4	0.001	0.156 3.4	0.001	1.44 4.2	0.01

(a) X = n° de 200,0 uL de n C-10; Y = n° de 200,0 uL da solução indicada

(b) C = (0,311 ± 0,001) mg/ml

(c) Rm = concentração do BTCM/conc. do nC-10 (P005/01)

(d) P004/01 e p005/01

Tabela 3.26 - 4 CE : Soluções para MPI (1º experimento)

Solução	Preparo ^(a)		4 CE		n C-10 ^(b)		Razão das Massas ^(c)	
	X	Y	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
2 C1	1	1 P1	2.0468 2.1	0.0044	0.138 3.8	0.001	14.89 4.38	0.07
C2	1	.75 P2	1.7544 2.1	0.0037	0.157 3.8	0.001	11.16 4.38	0.05
C3	1	1 P2	1.0234 2.2	0.0023	0.138 3.8	0.001	7.44 4.42	0.03
C4	1	1 P3	0.5117 2.3	0.0012	0.138 3.8	0.001	3.72 4.46	0.02
C5	1	1 P4	0.2559 2.4	0.0006	0.138 3.8	0.001	1.86 4.51	0.01
C6	1	1 P5	0.1279 2.5	0.0003	0.138 3.8	0.001	0.93 4.55	0.

(a), (c) e (d) como na tabela 3.25

(b) C = (0,276 ± 0,001)mg/ml

Tabela 3.27 - 4 CE : Soluções para o MPI (2º experimento)

Solução	Preparo		4 CE		n C-10 ^(b)		Razão Massas ^(c)	
	X	Y	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
3 C1	1	1 P1	1.0747 2.1	0.0044	0.156 3.4	0.001	6.911 4.113	0.028
C2	1	.75 P1	0.9212 2.3	0.0021	0.178 3.4	0.001	5.184 4.116	0.021
C3	1	1 P2	0.5374 2.4	0.0013	0.156 3.4	0.001	3.456 4.113	0.014
C4	1	1 P3	0.2687 2.4	0.0007	0.156 3.4	0.001	1.728 4.203	0.007
C5	1	1 P4	0.1343 2.5	0.0003	0.156 3.4	0.001	0.864 4.247	0.004
C6	1	1 P5	0.0672 2.6	0.0002	0.156 3.4	0.001	0.432 4.291	0.002

(a), (b), (c) e (d) como na tabela 3.25.

Tabela 3.28 - BCM : Soluções para MPI

Solução	Preparo		BCM		n C-10 ^(b)		Razão Massas ^(c)	
	X	Y	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
4 C1	1	1 P1	3.2042 2.1	0.0068	0.138 3.8	0.001	23.3 4.36	0.1
C2	1	.75 P1	2.7464 2.1	0.0058	0.157 3.8	0.001	17.48 4.37	0.08
C3	1	1 P2	1.6021 2.2	0.0035	0.138 3.8	0.001	11.65 4.41	0.05
C4	1	1 P3	0.8105 2.3	0.0018	0.138 3.8	0.001	5.89 4.44	0.03
C5	1	1 P4	0.4005 2.4	0.0009	0.138 3.8	0.001	2.91 4.49	0.01
C6	1	1 P5	0.2003 2.4	0.0005	0.138 3.8	0.001	1.46 4.53	0.01

(a), (b), (c) e (d) como na tabela 3.26.

Tabela 3.29 - TBM : Soluções para o MPI

Solução	Preparo			T B M		n C-10 ^(b)		Razão Massas ^(c)	
				C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
	X	Y							
5 C1	1	1	P1	8.602 2.1	0.269	0.138 3.8	0.001	62.56 4.35	0.27
C2	1	.75	P1	7.373 2.1	0.015	0.157 3.8	0.001	46.92 4.36	0.2
C3	1	1	P2	4.301 2.2	0.009	0.138 3.8	0.001	31.28 4.4	0.14
C4	1	1	P3	2.15 2.3	0.005	0.138 3.8	0.001	15.64 4.44	0.07
C5	1	1	P4	1.075 2.3	0.003	0.138 3.8	0.001	7.82 4.48	0.04
C6	1	1	P5	0.538 2.4	0.001	0.138 3.8	0.001	3.91 4.52	0.02
C7	1	1	P6	0.269 4.5	0.001	0.138 3.8	0.001	1.95 5.94	0.01

(a), (b), (c) e (d) como na tabela 3.26.

Tabela 3.30 - 4 BE : Soluções para o MPI

Solução	Preparo ^(a)			4 BE		n C-10 ^(b)		Razão Massas ^(c)	
				C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
	X	Y							
6 C1	1	1	P1	21.856 2.1	0.046	0.138 3.8	0.001	158.9 4.4	0.7
C2	1	1	P2	16.392 2.3	0.037	0.138 3.8	0.001	119.2 4.4	0.5
C3	1	1	P3	10.928 2.2	0.024	0.138 3.8	0.001	79.5 4.4	0.3
C4	1	1	P4	5.464 2.3	0.012	0.156 3.4	0.001	35.1 4.1	0.1
C5	1	1	P5	2.732 2.3	0.006	0.156 3.4	0.001	17.6 4.1	0.1

(a), (b) e (c) como na tabela 3.26.

Tabela 3.31 - Mistura dos 5 perhaletos : Soluções estoque para o MPI

Composto	Massa (mg $\pm 0,1$ mg)	Concentração ^(a) (mg/ml)	EDP ^(b)	DP% ^(c)
BTCM	36,00	7,171	0,014	2
4 CE	21,00	4,183	0,009	2
BCM	34,00	6,773	0,014	2
TBM	93,20	18,556	0,037	2
4 BE	70,00	13,944	0,028	2

(a) Volume = 5,02 ml

(b) Por propagação de erros segundo (32)

(c) Desvio Padrão Relativo em Partes por Mil.

Tabela 3.32 - Mistura dos 5 perhaletos: Soluções de Partida para o MPI

SOLUÇÃO	PREPARO X Y	BTCM		4 CE		BCM	
		C. I%J	DP %M %	C. I%J	DP %M %	C. I%J	DP %M %
M1	0 - 1 M	7.171	2.011	4.183	2.048	6.773	2.014
M2	.75 1 M	5.216	2.153	3.042	2.188	4.926	2.155
M3	1 - 1 M	3.586	2.102	2.092	2.138	3.386	2.105
M4	1 1 M2	1.793	2.19	1.046	2.224	1.693	2.192
M5	1 1 M3	0.896	2.274	0.523	2.307	0.847	2.276
M6	1 1 M4	0.448	2.355	0.261	2.386	0.423	2.357

TBM		4 BE	
C. I%J	DP %M %	C. I%J	DP %M %
18.566	1.995	13.944	1.997
13.502	2.138	10.141	2.14
9.283	2.087	6.972	2.089
4.641	2.175	3.486	2.177
2.321	2.259	1.743	2.261
1.16	2.341	0.872	2.343

(a) X = n° de 200,0 μ L de CCl_4 ; Y = n° de 200,0 μ L da solução indicada.

Tabela 3.33 - Mistura dos 5 perhaletos : Soluções Para o MPI

Solução	BTCM		4 CE		BCM		TBM		4 BE	
	(a)		(a)		(a)		(a)		(a)	
	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP	C:MG/ML (DP%M)	EDP
mpl	3.586	0.008	2.0916	0.0045	3.386	0.007	9.283	0.019	6.972	0.015
	2.1		2.1		2.1		2.1		2.1	
2	2.608	0.006	1.5212	0.0035	2.463	0.006	6.751	0.015	5.071	0.011
	2.2		2.3		2.2		2.2		2.2	
3	1.793	0.004	1.0458	0.0023	1.693	0.004	4.641	0.01	3.499	0.008
	2.2		2.2		2.2		2.2		2.2	
4	0.896	0.002	0.5229	0.0012	0.847	0.002	2.321	0.005	1.743	0.004
	2.3		2.3		2.3		2.3		2.3	
5	0.448	0.001	0.2615	0.0006	0.423	0.001	1.16	0.003	0.872	0.002
	2.4		2.4		2.4		2.3		2.3	
6	0.224	0.001	0.1307	0.0003	0.212	0.001	0.58	0.001	0.436	0.001
	2.4		2.5		2.4		2.4		2.4	
	(b)		(b)		(b)		(b)		(b)	
	(RM) (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP	(RM) (DP%M)	EDP
	23.06	0.09	13.45	0.05	21.77	0.09	59.7	0.24	44.84	0.18
	4.02		4.04		4.02		4.01		4.01	
	16.77	0.07	9.78	0.04	15.84	0.06	43.42	0.18	32.61	0.13
	4.09		4.11		4.09		4.08		4.08	
	11.53	0.05	6.73	0.03	10.89	0.04	29.85	0.12	22.5	0.09
	4.06		4.08		4.06		4.06		4.05	
	5.76	0.02	3.36	0.01	5.44	0.02	14.93	0.06	11.21	0.05
	4.11		4.13		4.11		4.1		4.1	
	2.88	0.01	1.68	0.01	2.72	0.01	7.46	0.03	5.6	0.02
	4.15		4.17		4.16		4.15		4.15	
	1.44	0.01	0.84	0.	1.36	0.01	3.73	0.02	2.8	0.01
	4.2		4.22		4.2		4.19		4.19	

(a) Calculados com P004/01; (b) Calculados com P005/01;
 Conc. do nC-10 : (0,156± 0,001)mg/ml

Tabela 3.34 - Soluções dos cinco halogenados para Estudo de Ra X C. (a)

Solução	BTCM		Solu- ção	4 CE ^(b)		4 CE	
	C(mg/ml)	EDP ^(c)		C(mg/ml)	EDP	C(Mg/ml)	EDP
	3.5827	0.0075		2.0468	0.0044	1.0747	0.0025
	1.7913	0.0044		1.0234	0.0025	0.5374	0.0014
	0.8957	0.0024		0.5117	0.0014	0.2687	0.0008
	0.4478	0.0013		0.2559	0.0008	0.1343	0.0004
	0.2239	0.0007		0.1279	0.0004	0.0672	0.0002
	0.112	0.0004		0.064	0.0002	0.0336	0.0001

Solução	BCM		Solu- ção	TBM	
	C(mg/ml)	EDP		C(mg/ml)	EDP
	3.2042	0.0068		8.6016	0.018
	1.6021	0.0039		4.3008	0.0104
	0.801	0.0022		2.1504	0.0058
	0.4005	0.0012		1.0752	0.0032
	0.2003	0.0006		0.5376	0.0017
	0.1001	0.0003		0.2688	0.0009
				0.1344	0.0005

(a) Obtidas por diluições sucessivas 1:1 v/v, a partir das respectivas soluções para MPI mais concentradas.

(b) Dois conjuntos para o 4 CE porque o experimento foi repetido.

(c) Calculados com P003/01.

3.3.2 - Resultados do MPI aplicado às soluções isoladas

Nas tabelas 3.35 a 3.42 estão os dados utilizados para confecção das curvas, isto é, as Áreas Corrigidas para 1×10^{-12} AFE, as Razões das Áreas, a razão R_a/R_m e o parâmetro A_{corr}/m . As A_{corr} e R_a foram calculadas com o programa P010/01, assim como suas EDP, a razão R_a/R_m e os parâmetros A_{corr}/m com o programa p011/01. Os dados originados no p010/01 foram armazenados em fita, sem arredondamentos, para o processamento em p011/01. As EDP das A_{corr} foram calculadas pelo programa p006/01; as EDP de R_a e de R_a/R_m foram calculadas pela Propagação de Erros para o quociente. Para obter as EDP de A_{corr}/m usamos 0,6% de desvio no volume injetado (ver tabela 3.2) e o EDP da correspondente concentração. Estes EDP refletem incerteza intrínseca de cada dado pois são todas obtidas a partir dos desvios das grandezas que os geraram; o estudo sistemático dos erros de operação (volume injetado, oscilações no fluxo de gás de arraste e na temperatura do forno, etc) não foi realizado, porque eles não se constituem em parâmetros cuja oscilação afete o MPI⁽¹⁵⁾.

É importante observar que enquanto se pode esperar relações funcionais para $R_a \times R_m$ e $(R_a/R_m) \times C$, os gráficos de $(A_{corr}/m) \times C$ somente se prestam para comparar as tendências desses parâmetros, uma vez que, por serem poucas as injeções por solução, deve-se esperar variações consideráveis, devido à flutuação do volume injetado.

Na obtenção dos cromatogramas que geraram estes dados sempre ajustamos as atenuações e velocidades do papel de forma a obter áreas compatíveis com os critérios derivados das observações de Ball e outros⁽⁴⁾, definidos na página 38. Nota-se nas tabelas que várias soluções foram injetadas mais de uma vez (o que não é convencional quando se usa o MPI); isto era feito quando supunhamos existirem comportamentos irregulares.

O experimento para o TBM foi realizado duas vezes, uma com cálculo manual de áreas, por triangulação, e outra com o auxílio de um integrador eletrônico. Na figura correspondente aos dados obtidos com integração eletrônica não constam os parâmetros $(A_{corr}/m) \times C$, porque o número de dados por solução gera grande aleatoricidade dos parâmetros, impedindo evidenciar as

tendências estudadas nos outros casos; por outro lado $(Ra/Rm) \times C$ torna-se mais confiável e, portanto, auto-suficiente.

O experimento com o 4CE também foi repetido, com soluções diferentes (tabelas 3.26 e 3.27) por causa do seu comportamento bastante irregular.

Nas figuras 3.19 e 3.26 estão as curvas $Ra \times Rm$, cada uma acompanhada das respectivas $(Ra/Rm) \times C$ e das $(Acorr/m) \times C$, nas quais as soluções estão indicadas pelas suas siglas - para obter as concentrações, consulte as tabelas 3.25 a 3.30.

Tabela 3.35 - BTCM isolado : Dados para o MPI

Solução	Acorr ^(a)		Ra ^(a) (EDP)	Ra/Rm ^(b)		Acorr/m ^(b)	
	BTCM	nC-10		BTCM	BTCM	P.I.	
1C1	1233.	1034.	1.193	0.052	287.	5524.	
	34.	22.	0.042	0.002	8.	127.	
	1193.	953.	1.252	0.054	277.	5091.	
	37.	21.	0.048	0.002	9.	121.	
1C2	795.	931.	0.854	0.049	216.	4359.	
	27.	19.	0.034	0.002	7.	96.	
1C3	511.	952.	0.536	0.047	238.	5085.	
	18.	21.	0.022	0.002	9.	121.	
1C4	235.	1094.	0.215	0.037	219.	5844.	
	9.	24.	0.009	0.002	8.	138.	
1C5	111.	882.	0.126	0.044	206.	4712.	
	4.	18.	0.005	0.002	8.	105.	
	120.	918.	0.131	0.045	223.	4904.	
	4.	20.	0.005	0.002	8.	115.	
1C6	53.	906.	0.058	0.04	197.	4840.	
	2.	20.	0.002	0.001	8.	115.	
	55.	1024.	0.054	0.038	205.	5470.	
	2.	21.	0.002	0.001	8.	122.	

(a) Calculados com P012/01.

(b) Calculados com P011/01.

Tabela 3.36 - 4 CE isolado: Dados para o MPI

Solução	A corr ^(a)		Ra ^(a) (EDP)	Ra/Rm ^(b) (EDP)	Acorr/massa ^(b)	
	4 CE	n C-10			4 CE	P.I.
2C1	1238.	824.	1.5	0.101	504.	4976.
	29.	18.	0.05	0.003	12.	118.
C2	1089.	978.	1.11	0.099	517.	5191.
	24.	21.	0.03	0.003	12.	120.
C3	716.	876.	0.82	0.11	583.	5290.
	16.	19.	0.03	0.004	14.	125.
C4	422.	968.	0.44	0.118	687.	5845.
	10.	22.	0.01	0.003	17.	144.
C5	290.	904.	0.32	0.172	944.	5459.
	7.	21.	0.01	0.005	24.	137.
C6	243.	976.	0.25	0.269	1583.	5894.
	5.	22.	0.01	0.011	34.	144.

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.37 - 4CE / BTCM : dados para o MPI

Solução	Acorr ^(a)		Ra ^(a) (EDP)	Ra/Rm ^(b) (EDP)	Acorr/massa ^(b)	
	4 CE	nC-10			4 CE	P.I.
3 C1	1226.	1034.	1.185	0.171	951.	5524.
	24.	22.	0.034	0.005	20.	127.
	1159.	953.	1.216	0.176	899.	5091.
	26.	21.	0.038	0.006	21.	121.
C2	789.	931.	0.847	0.163	714.	4359.
	19.	19.	0.027	0.005	18.	96.
C3	554.	952.	0.581	0.168	859.	5085.
	12.	21.	0.018	0.005	19.	121.
C4	315.	1094.	0.288	0.167	977.	5844.
	7.	24.	0.009	0.005	23.	138.
C5	154.	882.	0.175	0.203	956.	4712.
	4.	18.	0.006	0.007	26.	105.
	169.	918.	0.184	0.213	1049.	4904.
	4.	20.	0.006	0.007	26.	115.
C6	71.	906.	0.079	0.183	880.	4840.
	2.	20.	0.003	0.007	25.	115.
	87.	1024.	0.085	0.197	1079.	5470.
	2.	21.	0.003	0.007	26.	122.

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.38. - BCM isolado (Coluna Apiezon L): Dados para o MPI

Solução	Acorr (a)		Ra (a)	Ra/Rm (b) (EDP)	Acorr/massa (b)	
	BCM	nC-10	(EDP)	BCM	BCM	P.I.
4 C1	1060. 17.	1012. 20.	1.047 0.027	0.045 0.001	276. 5.	6159. 134.
C2	680. 11.	854. 19.	0.796 0.022	0.046 0.001	206. 4.	4533. 108.
C3	445. 7.	820. 18.	0.543 0.015	0.047 0.001	253. 4.	5402. 129.
C4	199. 3.	776. 17.	0.257 0.007	0.044 0.001	205. 3.	4686. 112.
C5	91. 1.	711. 15.	0.128 0.003	0.044 0.001	189. 2.	4293. 99.
C6	39. 1.	666. 14.	0.059 0.002	0.04 0.001	162. 4.	4022. 93.

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.39 - BCM isolado (na coluna OV-17/QF-1) : Dados para o MPI

Solução	Acorr ^(a)		Ra ^(a)		Ra/Rm ^(b)		Acorr/massa ^(b)	
	BCM	nC-10	(EDP)	(EDP)	BCM	BCM	P.I.	
4 C1	1136.	989.	1.149	0.049	296.	5972.		
	43.	30.	0.055	0.002	11.	190.		
	1065.	902.	1.18	0.051	277.	5447.		
C2	41.	28.	0.058	0.002	11.	177.		
	994.	858.	1.158	0.05	259.	5181.		
	37.	26.	0.056	0.002	10.	164.		
C3	832.	972.	0.856	0.049	303.	6191.		
	32.	30.	0.042	0.002	12.	199.		
	632.	674	0.892	0.051	230	4887.		
C4	24.	23.	0.044	0.003	7.	126.		
	512.	874.	0.586	0.05	266.	5278.		
	20.	26.	0.029	0.002	11.	165.		
C5	445.	750.	0.594	0.051	253	4529		
	17.	23.	0.029	0.002	9.	145.		
	581.	1012.	0.574	0.049	302.	6111.		
C6	22.	30.	0.027	0.002	12.	190.		
	268.	871.	0.308	0.052	276.	5260.		
	10.	27.	0.015	0.003	10.	170.		
C7	271.	887.	0.306	0.052	279.	5356.		
	10.	27.	0.015	0.003	10.	171.		
	144.	931.	0.154	0.053	300.	5622.		
C8	6.	29.	0.008	0.003	13.	183.		
	137.	919.	0.149	0.051	285.	5550.		
	5.	27.	0.007	0.002	11.	171.		
C9	61.	733.	0.083	0.057	254.	4426.		
	2.	23.	0.004	0.003	8.	145.		
	64.	847.	0.075	0.051	266.	5115.		
C10	2.	27.	0.004	0.003	8.	170.		

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.40 - TBM isolado : Dados para o MPI (integra-
ção manual).

Solução	Acorr. (a)		Ra (a)		Ra/Rm (b)		Acorr/massa (b)	
			(EDP)		(EDP)			
	TBM	n C-10			TBM		TBM	P.I.
5 C1	1470.6	877.6	1.6757	0.0268	142.		5300.	
	16.4	17.1	0.0377	0.0006	5.		115.	
	1512.	907.2	1.6667	0.0266	146.		5478.	
	17.	17.4	0.037	0.0006	5.		117.	
	1706.4	976.4	1.7476	0.0279	165.		5896.	
C2	19.	19.	0.0392	0.0006	6.		127.	
	1010.3	640.	1.5786	0.0252	98.		3865.	
	12.	12.9	0.0369	0.0006	3.		86.	
	763.	680.4	1.1214	0.0239	86.		3611.	
	8.8	13.1	0.0251	0.0005	1.		76.	
C3	294.	434.	0.6774	0.0217	57.		2621.	
	3.6	8.7	0.016	0.0005	1.		58.	
	373.8	535.	0.6987	0.0223	72.		3231.	
C4	4.3	10.	0.0153	0.0005	1.		68.	
	149.6	522.7	0.2861	0.0189	58.		3156.	
	1.7	9.7	0.0063	0.0004	1.		66.	
C5	62.6	579.6	0.1081	0.0138	49.		3500.	
	0.7	11.1	0.0024	0.0003	1.		75.	
C6	25.3	562.8	0.045	0.0115	39.		3399.	
	0.3	10.8	0.001	0.0003	1.		73.	
	33.3	676.2	0.0492	0.0126	52.		4083.	
C7	0.4	12.9	0.0011	0.0003	1.		87.	
	13.	699.3	0.0185	0.0095	40.		4223.	
	0.1	13.3	0.0004	0.0002	0.		90.	

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.41 - TBM isolado : Dados para o MPI
(integração eletrônica)

Solução	Acorr (a)		Ra (a)		Ra/Rm (b)		Acorr/massa (b)	
	TBM-	P.I.	(EDP) TBM-	(EDP) TBM-	(EDP) TBM-	(EDP) TBM-	TBM-	P.I.
5 C1	1119280.	769920.	1.45	0.0262	0.0001	108457.	4112821.	
						557.	33436.	
	1105360.	756400.	1.46	0.0264	0.0001	107109.	4040598.	
						550.	32849.	
	705120.	575040.	1.23	0.0222	0.0001	68326.	3071795.	
						351.	24973.	
C2	882400.	660000.	1.34	0.0242	0.0001	85504.	3525641.	
						439.	28662.	
	724640.	582640.	1.24	0.0224	0.0001	70217.	3112393.	
						360.	25303.	
	875200.	610720.	1.43	0.0259	0.0001	92516.	3558974.	
						516.	29955.	
C3	838240.	681680.	1.23	0.0262	0.0001	96460.	3688745.	
						540.	29781.	
	1039680.	820080.	1.27	0.027	0.0001	119641.	4437662.	
						670.	35828.	
C4	913200.	766160.	1.19	0.0253	0.0001	96329.	3800397.	
						497.	29543.	
	859440.	825520.	1.04	0.0251	0.0001	106012.	4216139.	
						596.	33014.	
C5	1032720.	973520.	1.06	0.0256	0.0001	116771.	4557678.	
						605.	34277.	
	671200.	970640.	0.69	0.0249	0.0001	97615.	3907568.	
						517.	27168.	
C6	693120.	1019440.	0.68	0.0246	0.0001	109967.	4477119.	
						630.	32622.	
	502720.	749040.	0.67	0.0242	0.0001	106283.	4365035.	
						621.	36740.	
C7	399600.	613600.	0.65	0.0235	0.0001	84482.	3575758.	
						494.	30097.	
	572560.	838720.	0.68	0.0246	0.0001	102426.	4135700.	
						519.	32668.	
C8	240400.	773920.	0.31	0.0224	0.0001	93178.	4134188.	
						514.	33610.	
C9	90000.	667520.	0.13	0.0188	0.0001	76110.	3889977.	
						466.	32741.	
C10	59200.	975200.	0.06	0.0173	0.0001	73358.	4167521.	
						324.	31489.	
C11	31440.	1164640.	0.03	0.0173	0.0001	64932.	4147578.	
						324.	29967.	

(a) e (b) como na tabela 3.35.

Tabela 3.42 - 4 BE isolado : Dados para o MPI

Solução	Acorr (a)		Ra (a)		Ra/Rm (b)	
	4 BE	n C-10	(EDP)	(EDP)	4 BE	P.I.
6 C1	9159.	738.	12.41	0.078	349.	4457.
	66.	24.	0.41	0.003	3.	151.
	9987.	792.	12.61	0.079	351.	4415.
C2	69.	12.	0.21	0.001	3.	79.
	5247.	580.	9.04	0.076	267.	3502.
	37.	9.	0.16	0.001	3.	64.
C3	6541.	685.	9.55	0.08	307.	3818.
	127.	11.	0.24	0.002	6.	71.
	4676.	731.	6.4	0.081	357.	4414.
C4	92.	12.	0.16	0.002	7.	84.
	4524.	732.	6.18	0.078	345.	4420.
	88.	12.	0.16	0.002	7.	84.
C5	2203.	822.	2.68	0.076	310.	4053.
	41.	12.	0.06	0.002	6.	69.
	2525.	868.	2.91	0.083	355.	4280.
C6	44.	13.	0.07	0.002	7.	74.
	1270.	831.	1.53	0.087	387.	4439.
	22.	12.	0.03	0.002	7.	75.
C7	1222.	879.	1.39	0.079	373.	4696.
	4.	13.	0.02	0.001	3.	81.

(a) e (b) como na tabela 3.35.

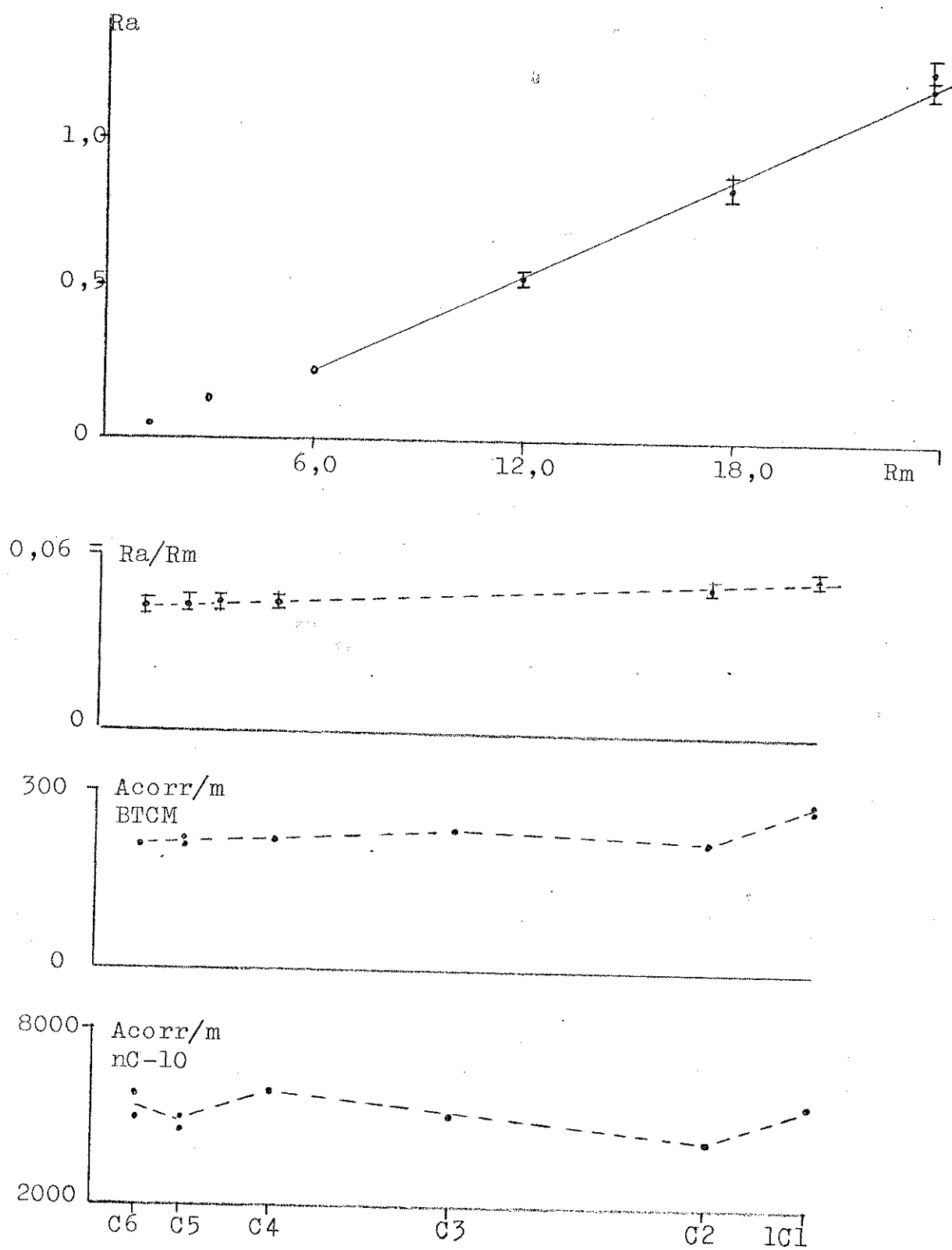


Figura 3.19 - Resultados do MPI para o BTCM isolado

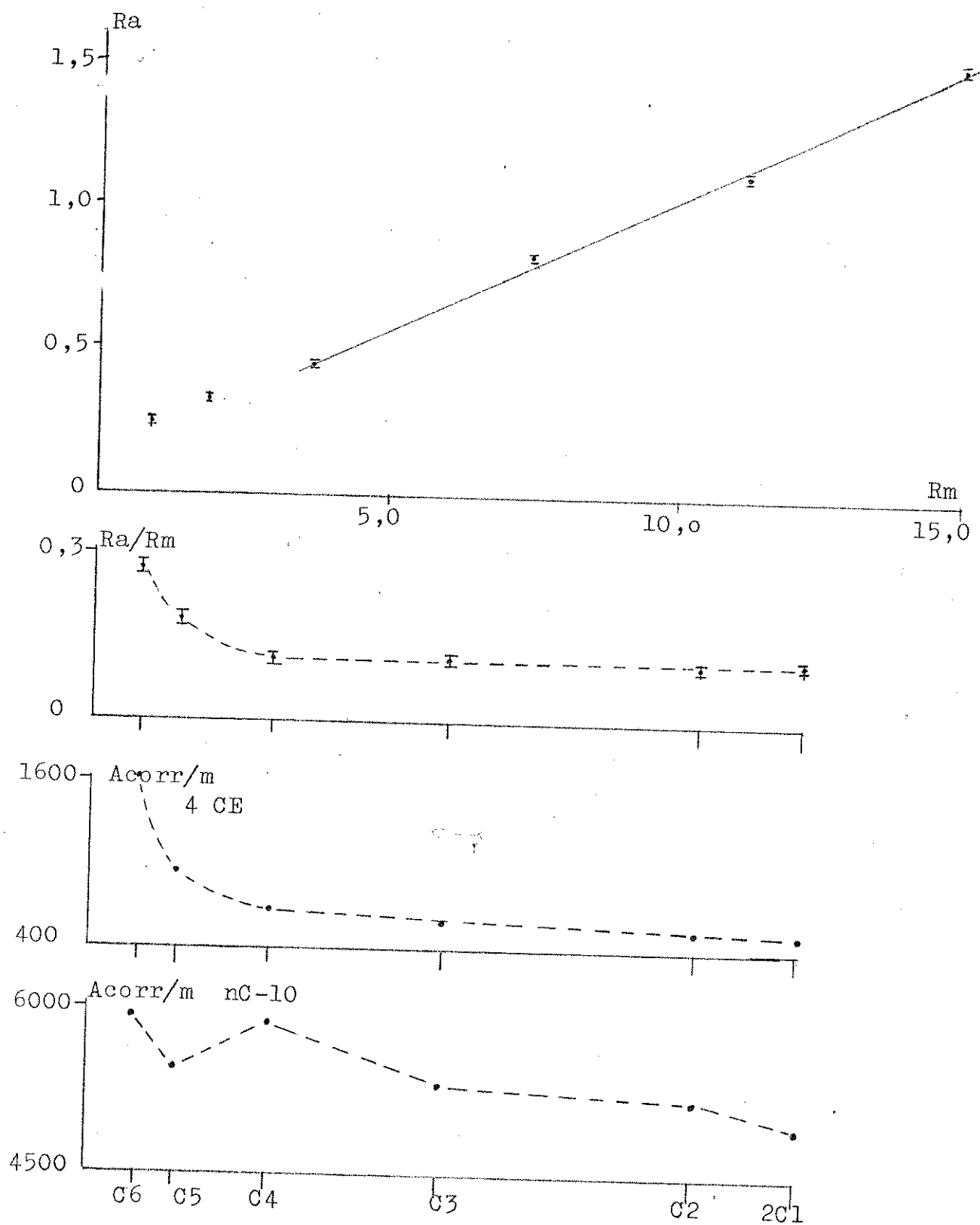


Figura3.20 - Resultados do MPI para o 4 CE isolado

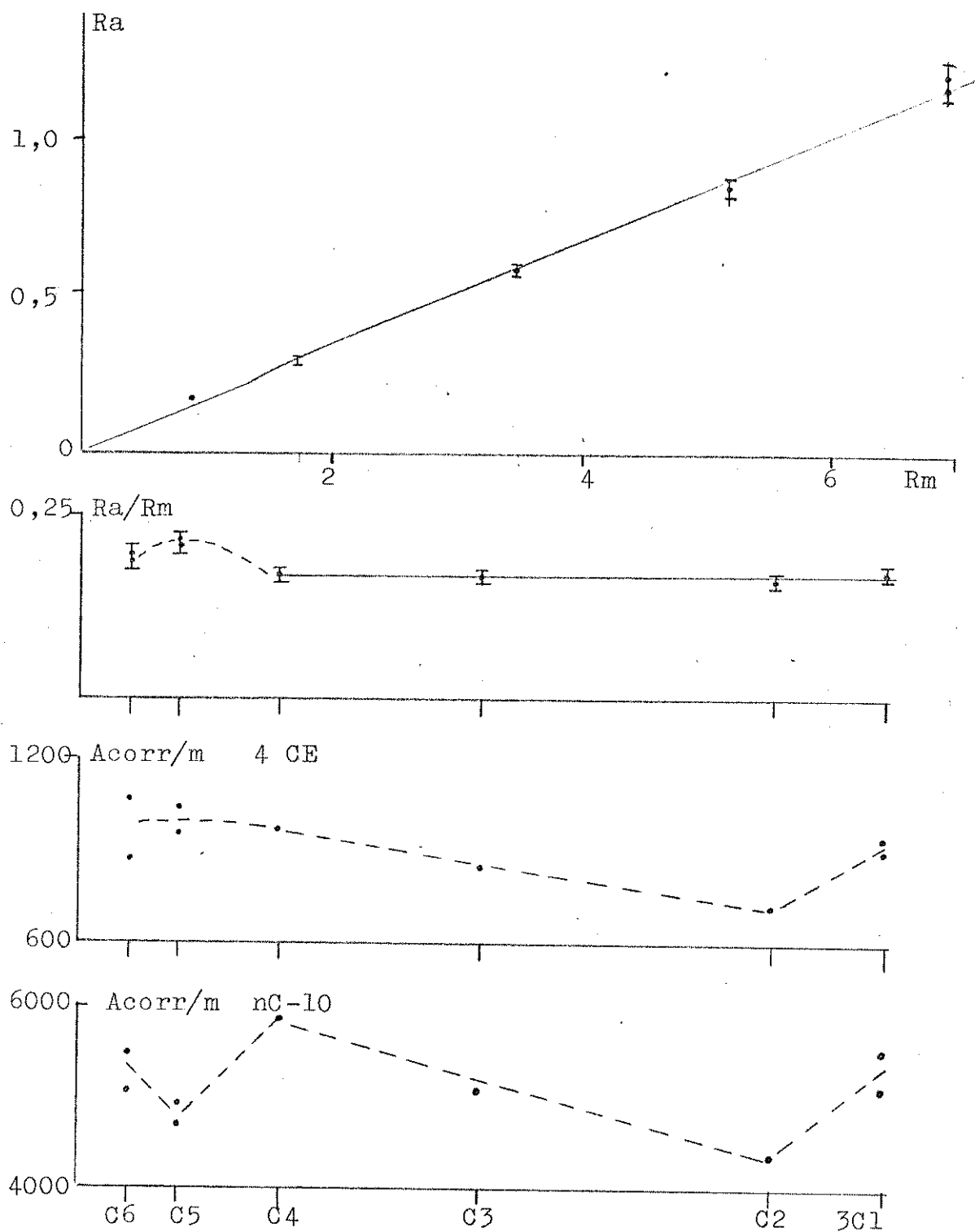


Figura 3.21 - Resultados do MPI para o 4CE com BTCM

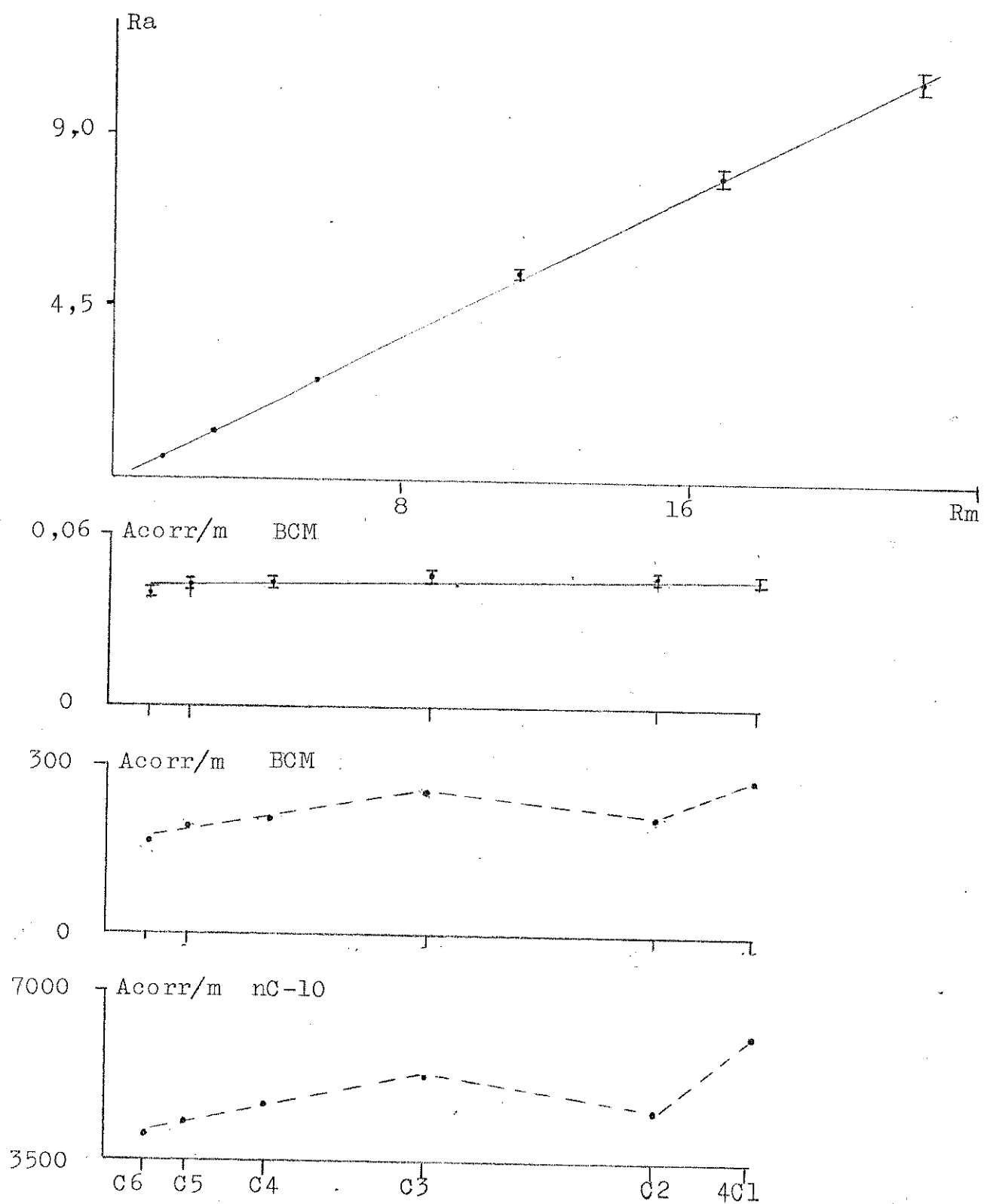


Figura 3.22 - Resultados do MPI para o BCM isolado
 - na coluna de Apiezon L -

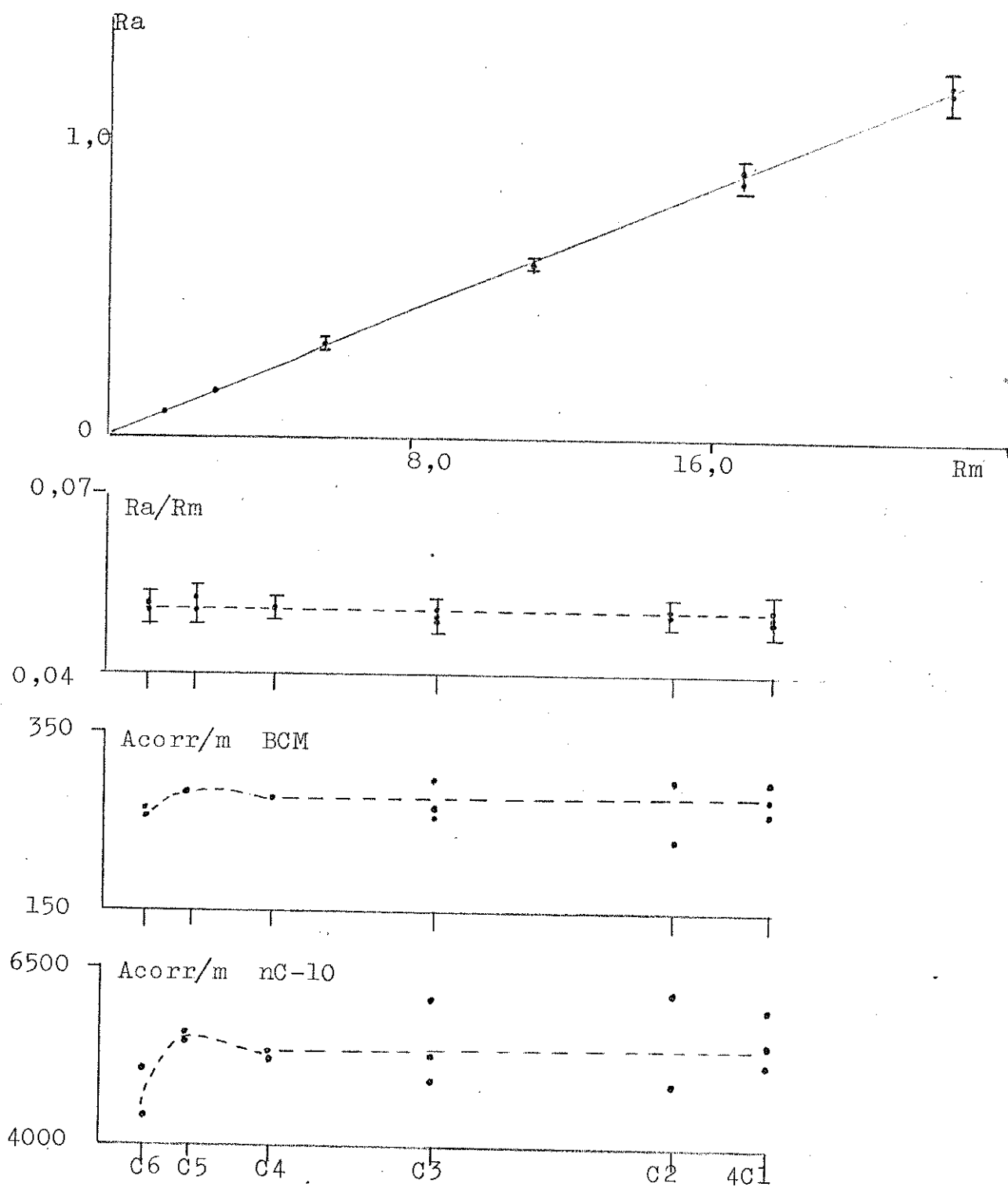


Figura 3.23 - Resultados do MPI para BCM isolado
- na coluna OV-17/QF-1

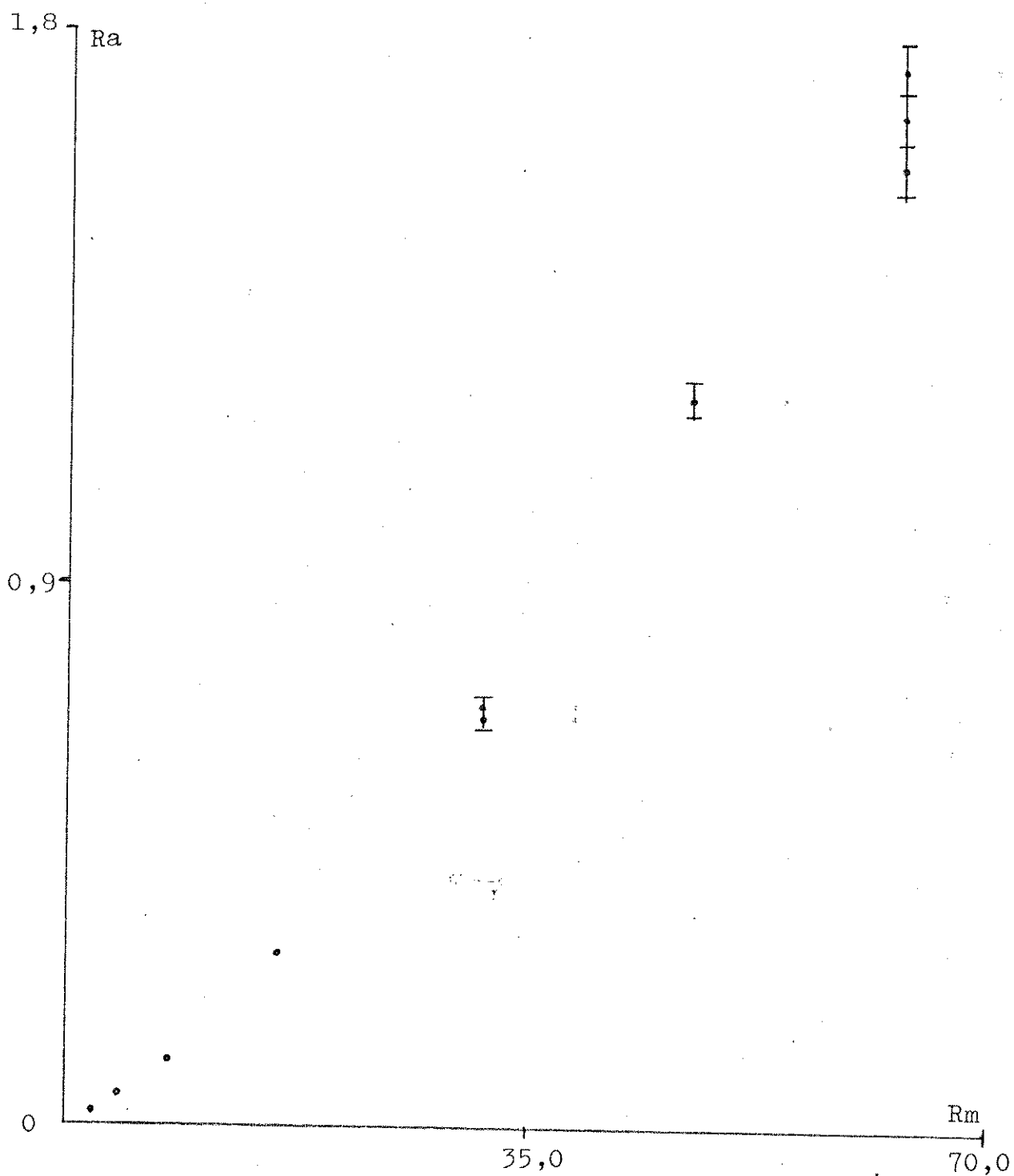


Figura 3.24 - Resultados do MPI para TBM isolado
 - áreas calculadas manualmente -
 (continua na próxima página)

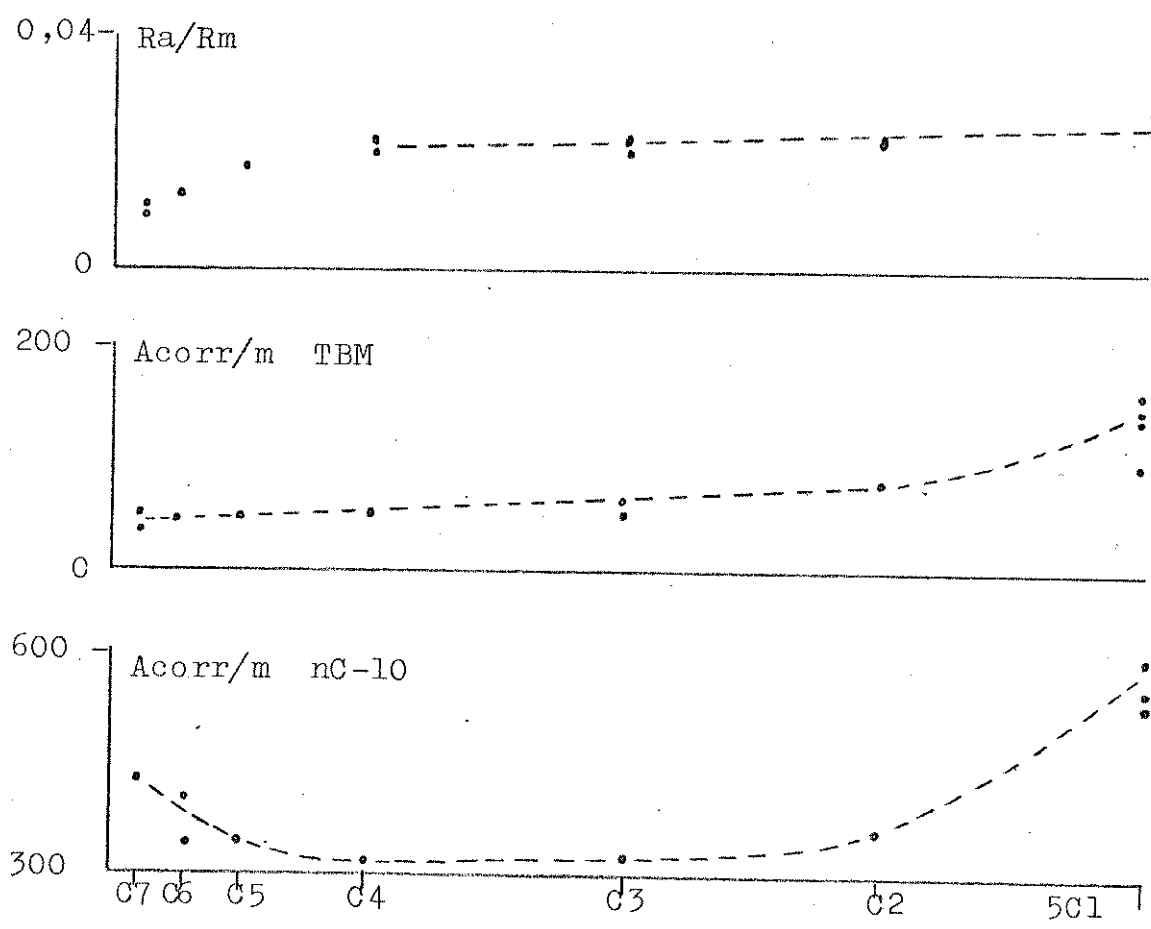


Figura 3.24 -Resultados do MPI para TBM isolado
 - áreas calculadas manualmente -

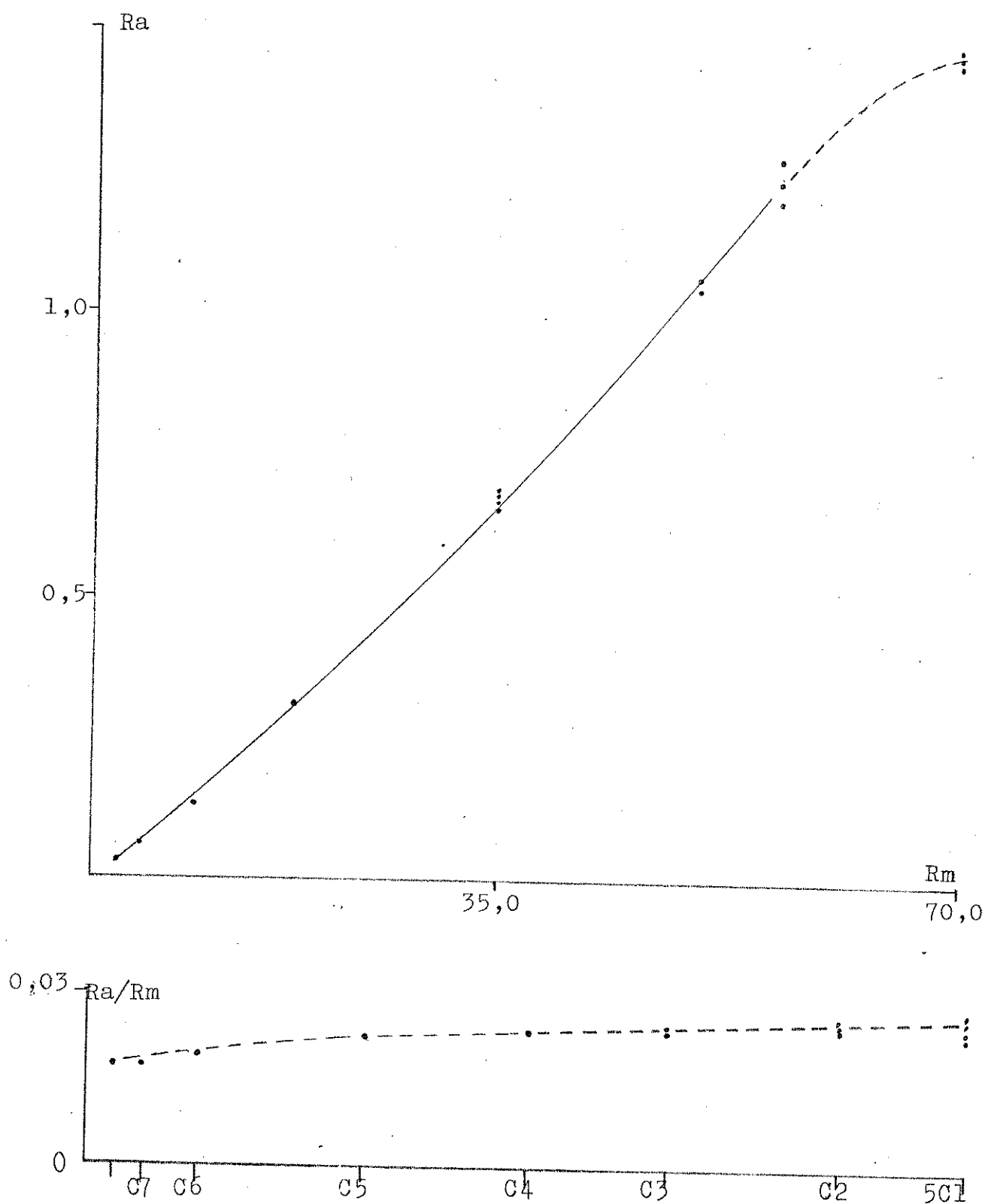


Figura 3.25 - Resultados do MPI para TBM
-áreas integradas eletronicamente -

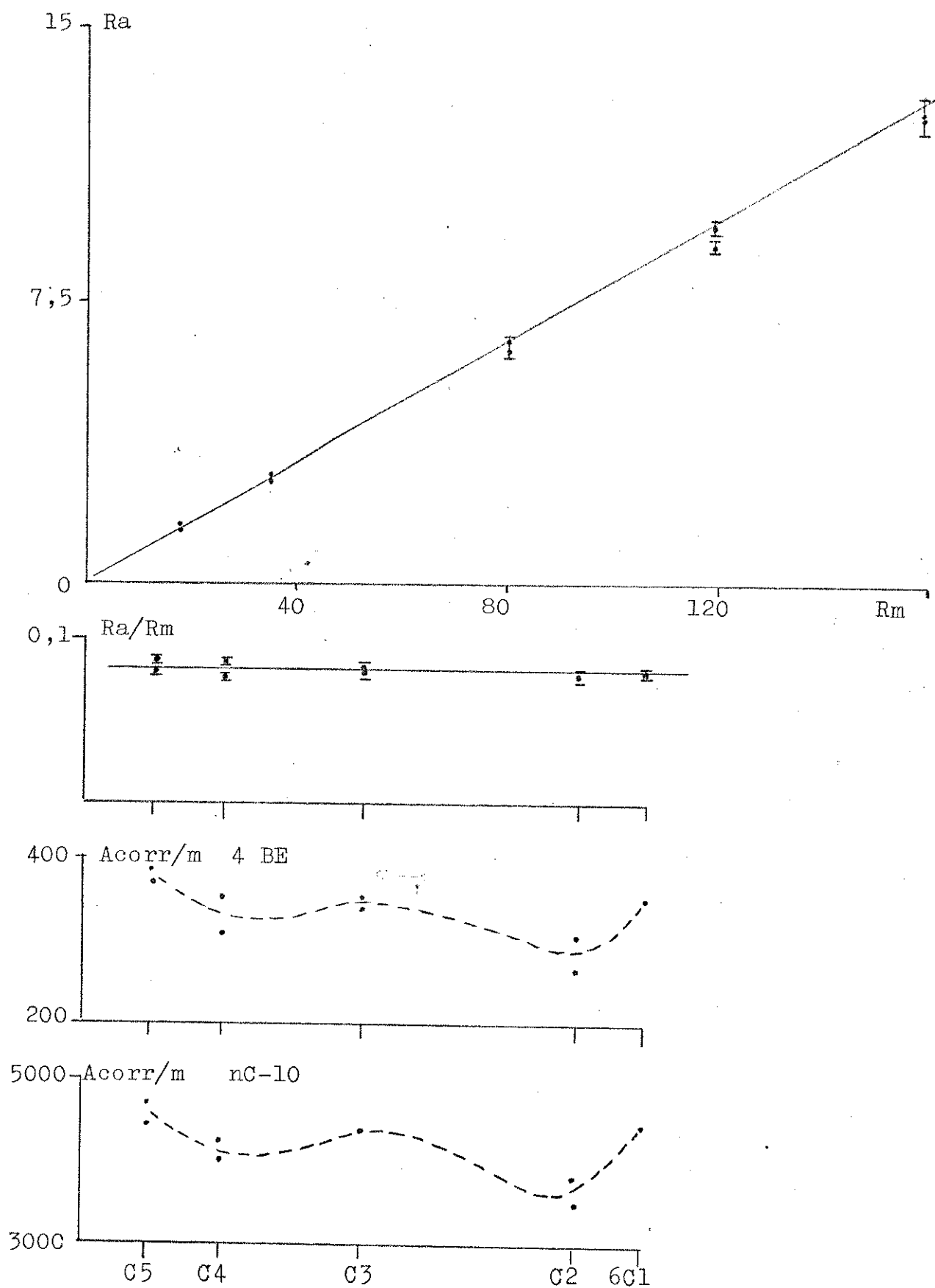


Figura 3.26 - Resultados do MPI para o 4BE isolado

3.3.3 - Resultados do MPI aplicado às misturas

Os dados estão apresentados da mesma forma que os anteriores; os mesmos parâmetros foram calculados, usando os mesmos métodos de cálculo.

Tabela 3.42 - Mistura dos cinco perhalogenados : Dados para o MPI (a)

Solução	n C-10		NBTCM		4 CE		BCM		TBM		4 BE	
	Acorr.		Acorr.(a)	Ra (a)	Acorr	Ra	Acorr	Ra	Acorr	Ra	Acorr	RA
MS20	1023. 21.		1304. 31.	1.274 0.04	2303. 49.	2.251 0.067	1008. 22.4	0.985 0.03	1736.6 21.6	1.698 0.041	3806. 100.	3.721 0.125
2.1	1220. 27.		1061. 27.	0.869 0.03	1950. 43.	1.598 0.05	836.6 18.6	0.686 0.022	1146.1 16.	0.939 0.025	3154. 42.	2.584 0.067
2.2	1020. 22.		583. 15.	0.572 0.019	1064. 22.	1.043 0.032	467.4 10.2	0.458 0.014	633. 8.5	0.621 0.016	1799. 25.	1.763 0.045
2.3	1033. 23.		268. 7.	0.259 0.009	558. 41.	0.54 0.016	214.1 4.5	0.207 0.006	166.4 2.6	0.161 0.004	886. 13.	0.858 0.023
	1037. 23.		284. 8.	0.274 0.01	579. 12.	0.558 0.017	227.4 5.2	0.219 0.007	215.6 3.1	0.208 0.006	902. 13.	0.87 0.023
2.4	1084. 25.		129. 3.	0.119 0.004	304. 6.	0.281 0.009	125.7 2.7	0.116 0.004	114.2 1.7	0.105 0.003	481. 7.	0.444 0.012
	961. 21.		114. 3.	0.118 0.004	254. 6.	0.264 0.008	102.3 2.3	0.106 0.003	89.2 1.4	0.093 0.003	408. 6.	0.424 0.011
2.5	839. 18.		42. 1.	0.05 0.002	108. 2.	0.128 0.004	44.3 0.9	0.053 0.002	23.1 0.4	0.028 0.001	178. 2.	0.212 0.005

(a) Parâmetros calculados com P012/01.

Tabela 3.43 - Parâmetros Ra/Rm para a mistura dos perhalogenados (a)

Ra/Rm e EDP (a)				
BTM	4 CE	BCM	TBM	4 BE
0.055 0.002	0.167 0.005	0.045 0.001	0.0284 0.0007	0.083 0.003
0.052 0.002	0.163 0.005	0.043 0.001	0.0216 0.0006	0.079 0.002
0.05 0.002	0.155 0.005	0.042 0.001	0.0208 0.0005	0.078 0.002
0.045 0.002	0.161 0.005	0.038 0.001	0.0108 0.0003	0.077 0.002
0.048 0.002	0.166 0.005	0.04 0.001	0.0139 0.0004	0.078 0.002
0.041 0.001	0.167 0.005	0.043 0.001	0.0141 0.0004	0.079 0.002
0.041 0.001	0.157 0.005	0.039 0.001	0.0125 0.0004	0.076 0.002
0.035 0.001	0.152 0.005	0.039 0.001	0.0075 0.0003	0.076 0.002

(a) Calculados com P012X01.

Tabela 3.44 - Parâmetros Acorr/massa para a mistura dos perhalogenados.

Acorr/massa ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$) e EDP(a)					
P.I.	BTCM	4 CE	BCM	TBM	4 BE
5465. 122.	303. 7.	918. 20.	248. 6.	156. 2.	455. 12.
6517. 155.	339. 9.	1068. 25.	283. 7.	141. 2.	518. 8.
5449. 127.	271. 7.	848. 18.	230. 5.	114. 2.	428. 7.
5518. 132.	249. 7.	889. 18.	211. 5.	60. 1.	424. 7.
5318. 127.	254. 7.	886. 19.	215. 5.	74. 1.	414. 7.
5791. 143.	240. 6.	969. 20.	248. 6.	82. 1.	460. 7.
5134. 121.	212. 6.	809. 20.	202. 5.	64. 1.	390. 6.
4889. 113.	170. 4.	751. 15.	190. 4.	36. 1.	371. 5.

(a) Calculados com P012/01.

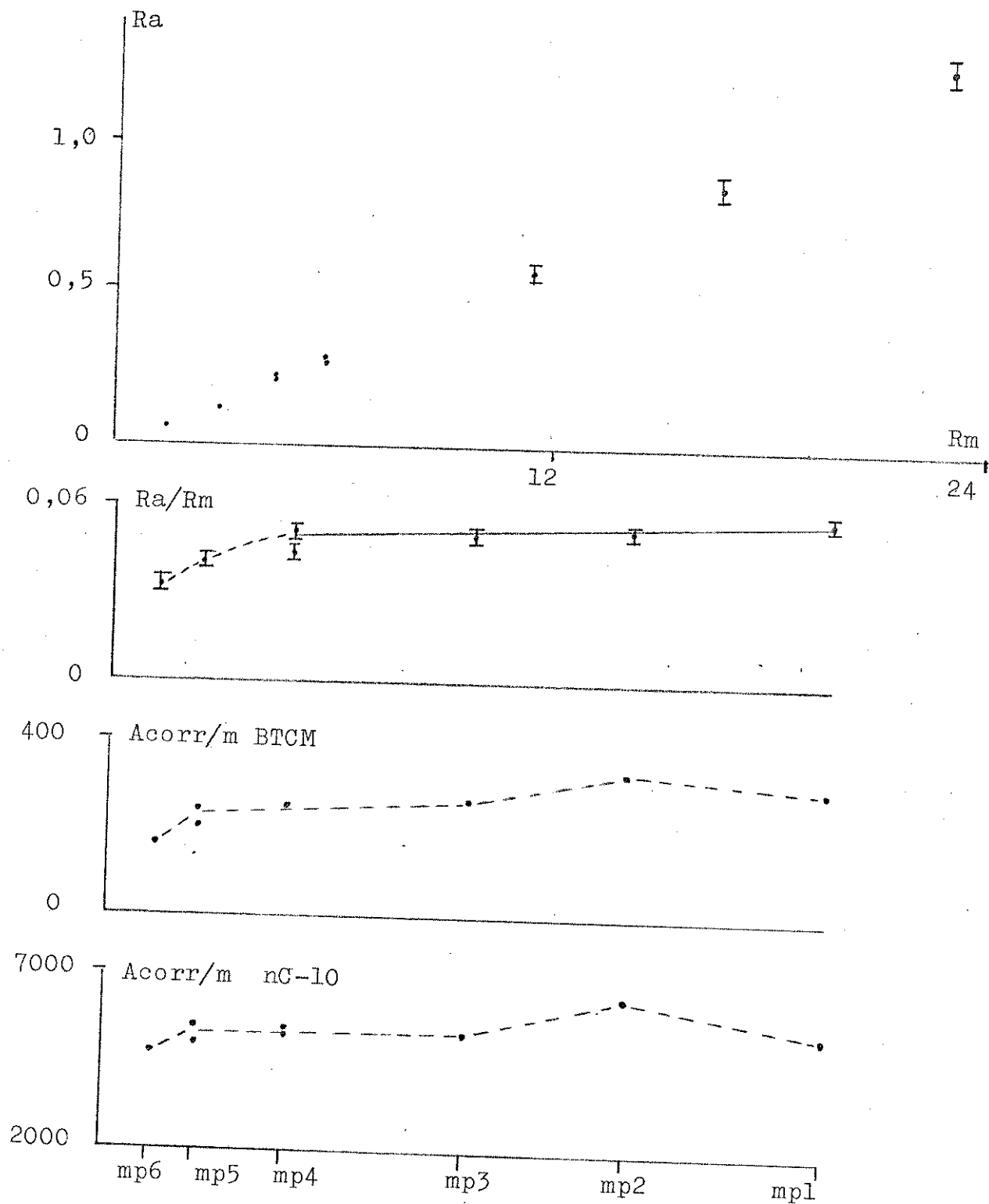


Figura 3.27 - Resultados do MPI para o BTCM

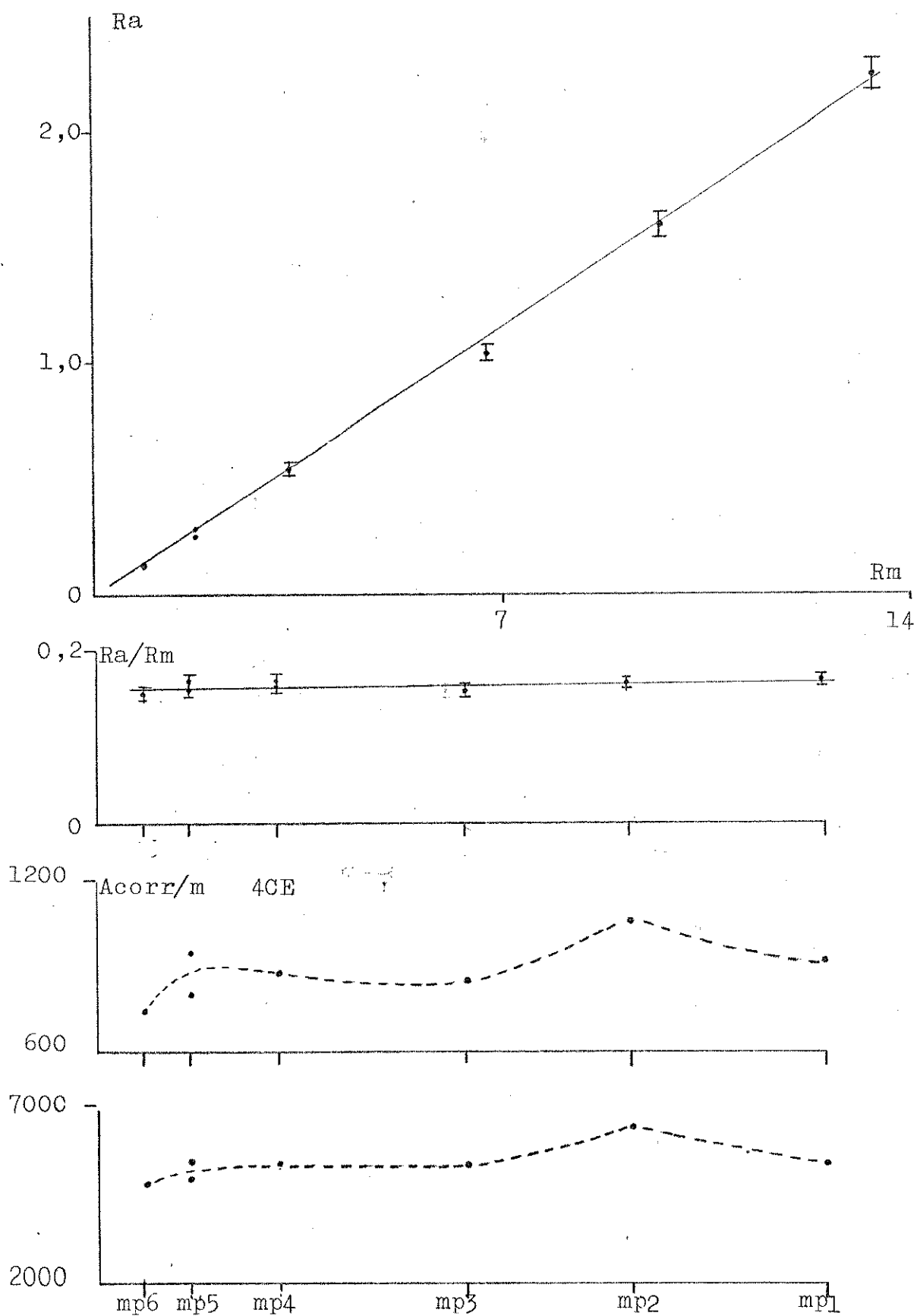


Figura 3.28 - Resultados do MPI para o 4 CE

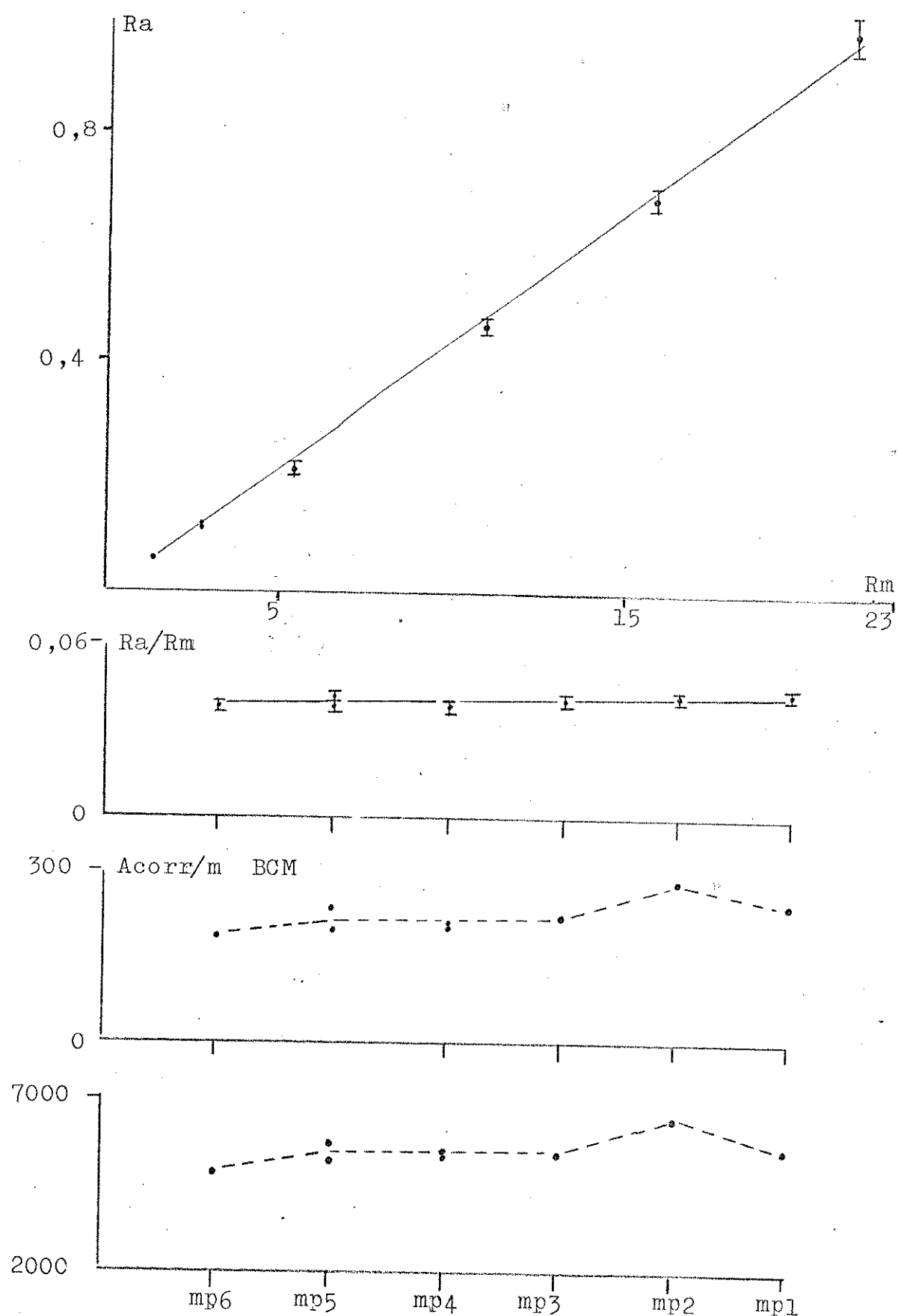
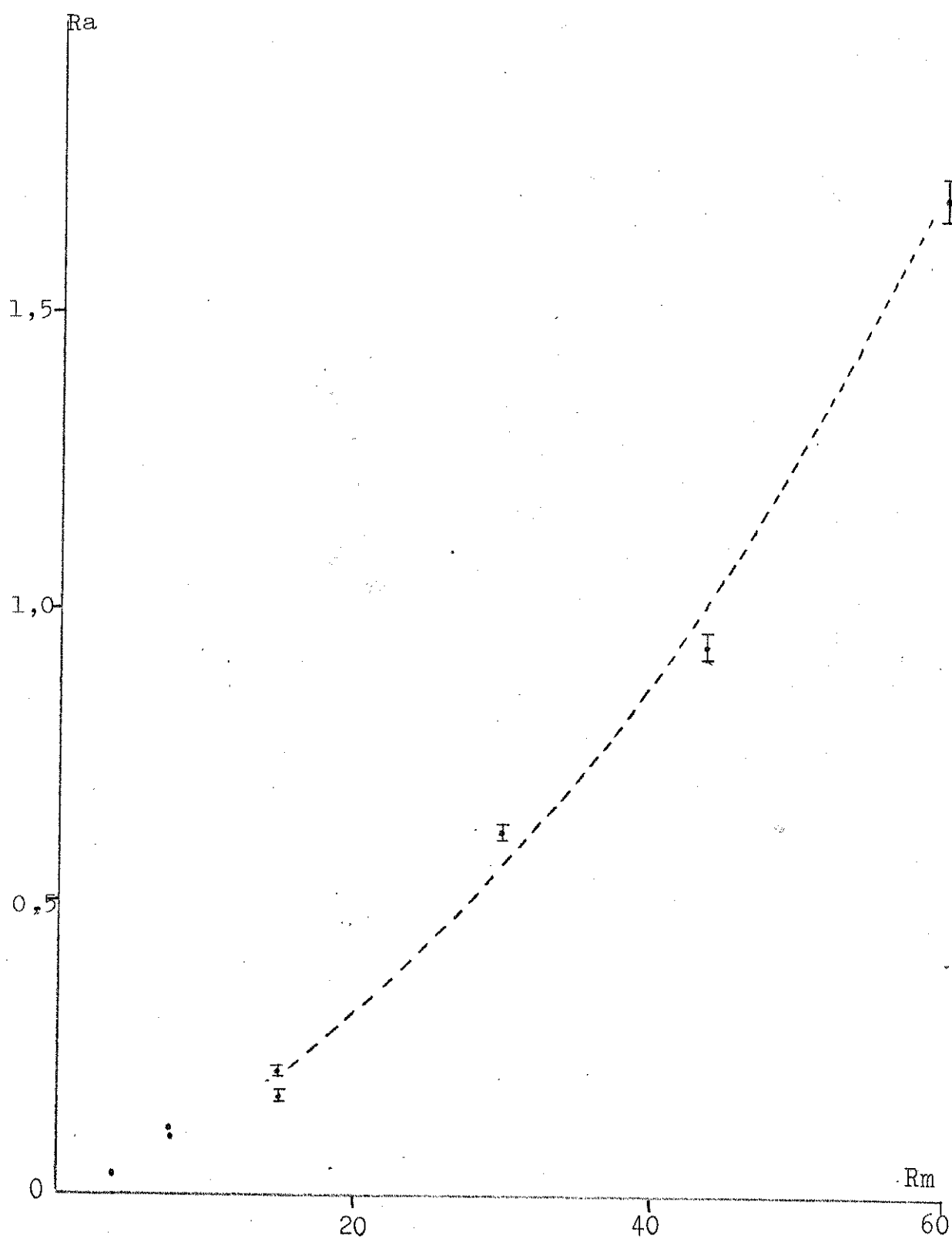


Figura 3.29 - Resultados do MPI para o BCM



m Figura 3.30 - Resultados do MPI para o TBM
(continua na próxima página)

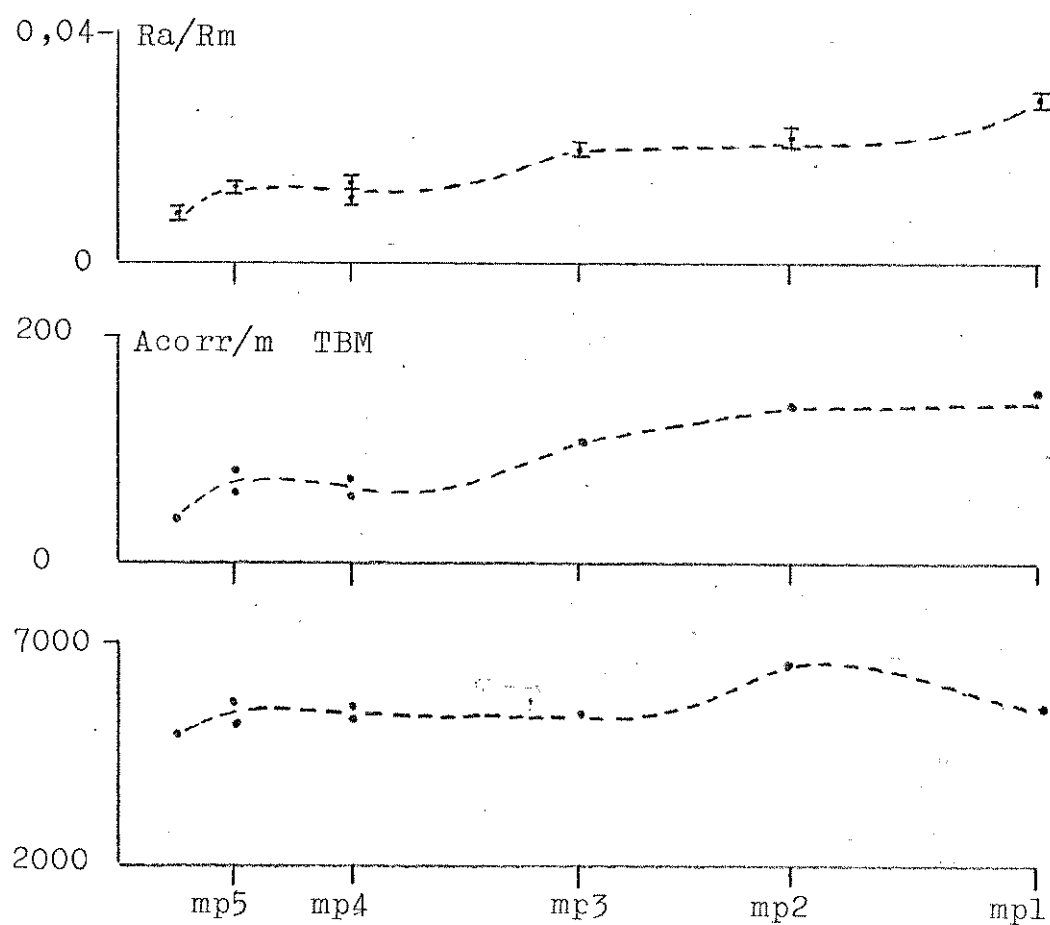


Figura 3.30 - Resultados do MPI para o TBM

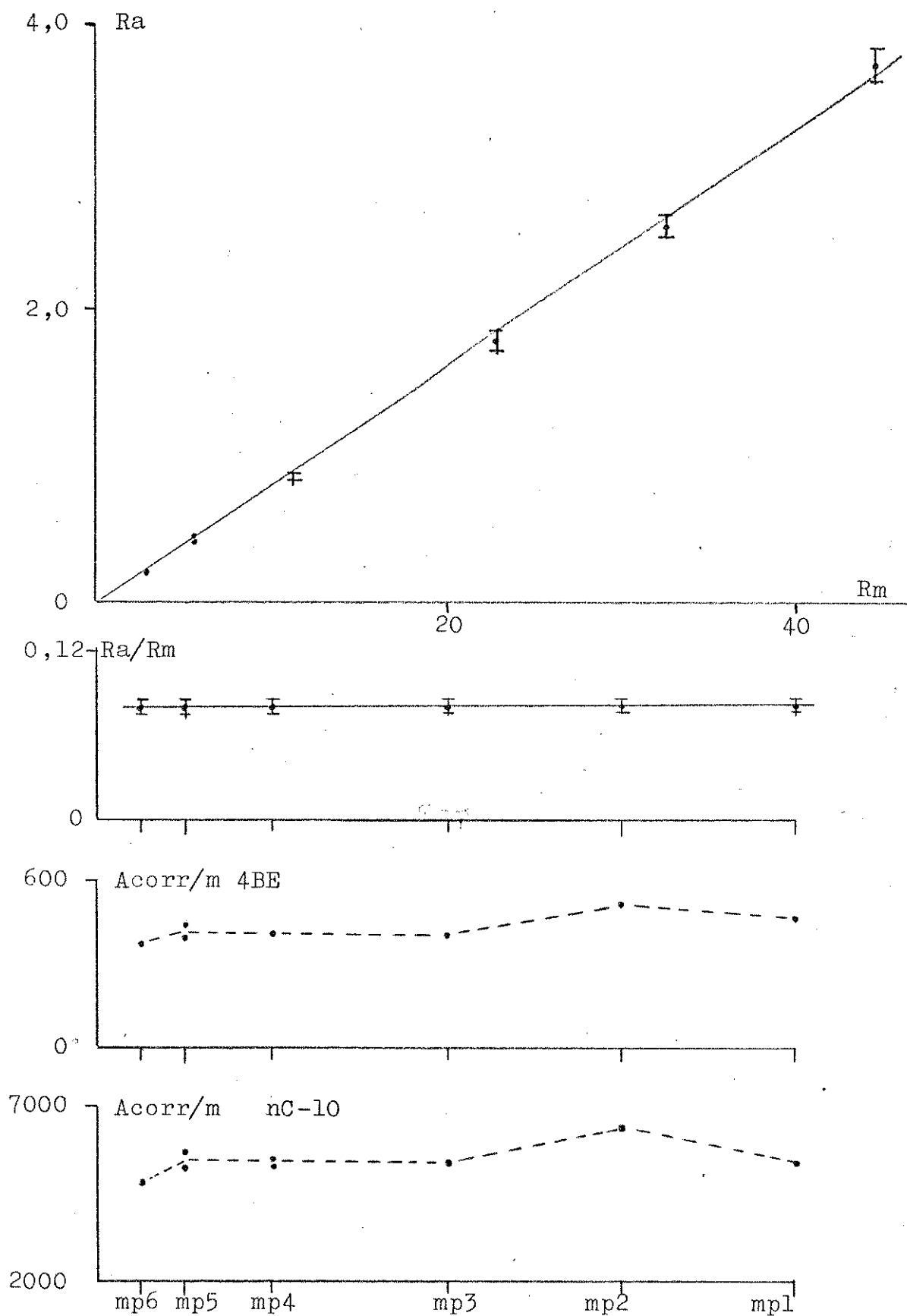


Figura 3.31 - Resultados do MPI para o 4 BE

3.3.4 - Resultados dos Estudos de Ra X C

Nas tabelas 3.45 a 3.51 estão listados os parâmetros Ra, Ra/Rm e Acorr/m usados para caracterizar as dependências de Ra com as concentrações dos respectivos compostos. As curvas referentes a tais estudos estão nas figuras 3.32 a 3.38. Nelas, Rm é constante, porque o perhaletto e o padrão interno eram diluídos juntos; nas abcissas as concentrações dos perhaletos estão indicadas conforme a diluição. Por exemplo, para o BTM (fig. 3.32, p. 116) a solução mais concentrada é $C = 3,583 \text{ mg/ml}$ e as demais são $C/2$, $C/3$... $C/6$ - as concentrações das soluções de todos os perhaletos estão na tabela 3.34, p. 79.

O BCM foi estudado em duas colunas diferentes: a de Apiezon L, a mesma usada para os demais compostos, e a de OV-17/QF-1. Na coluna de OV-17/QF-1 foram testadas injeções pelo Método da Coluna de Solvente por nós adotado e uma modificação, na qual lavava-se a agulha com solvente, após medir o volume da amostra. Esta modificação foi tentada para verificar se resíduos na agulha poderiam estar ocasionando o aumento de Ra com a diminuição da concentração. Este efeito não foi observado.

Estes estudos não foram realizados para o 4BE, porque o seu tempo de retenção elevado não permitiria um número de injeções por solução que garantisse confiabilidade nas Ra.

Tabela 3.45 - Dados para Ra X C para o BTCM

Acorr (a)				Acorr/m (b)	
BTCM	n C-10 P/PI	RA/C	Ra/Rm	BTCM	P.I.
1233.4 34.1	1034. 22.1	1.19 0.03	0.052 0.001	286.9 8.1	5524. 128.
1193. 37.3	953.1 20.8	1.25 0.04	0.054 0.002	277.5 8.9	5091. 120.
491. 15.9	437.8 9.2	1.12 0.04	0.049 0.002	228.4 7.5	4677. 119.
267.8 8.7	235.9 5.	1.14 0.04	0.049 0.002	249.2 8.3	5041. 128.
281.3 10.1	258.3 5.8	1.09 0.04	0.047 0.002	261.7 9.6	5519. 147.
106.8 3.6	102.4 2.1	1.04 0.04	0.045 0.002	198.7 6.8	4376. 109.
142.8 3.9	139.7 2.9	1.02 0.03	0.044 0.001	265.7 7.5	5970. 150.
46.8 1.9	57.7 1.2	0.81 0.04	0.035 0.002	174.2 7.2	4932. 124.
58.4 2.3	63.7 1.4	0.92 0.04	0.04 0.002	217.4 8.7	5444. 142.

(a) Calculados com P012/01.

(b) Calculados com P011/01.

Tabela 3.46 - Dados para Ra X C para 4 CE isolado

Acorr ^(a)				Acorr/m ^(b)	
4 CE	nC-10	RA/C	Ra/Rm ^(b)	4CE+	P.I.
	P/PI				
1427.8	871.8	1.64	0.11	581.3	5264.
31.2	17.9	0.04	0.003	13.2	119.
1296.	824.3	1.57	0.105	527.7	4978.
28.8	18.	0.04	0.003	12.2	118.
751.4	434.2	1.73	0.116	611.8	5244.
16.2	9.6	0.04	0.003	13.8	142.
743.4	427.8	1.74	0.117	605.3	5167.
16.2	9.2	0.04	0.003	13.8	138.
428.	219.8	1.95	0.131	697.	5309.
9.9	4.6	0.05	0.003	16.8	139.
437.8	259.9	1.68	0.113	713.	6278.
9.2	4.5	0.04	0.003	15.7	147.
233.7	95.	2.46	0.165	761.	4589.
5.1	2.	0.06	0.004	17.4	120.
263.2	100.8	2.61	0.175	857.1	4870.
5.6	2.1	0.07	0.005	19.1	127.
190.	51.2	3.71	0.249	1237.9	4947.
4.	1.1	0.11	0.007	27.4	132.
178.1	49.3	3.61	0.242	1160.4	4763.
3.9	1.	0.11	0.007	26.6	122.
178.1	52.5	3.39	0.228	1160.4	5072.
3.9	1.1	0.1	0.007	26.6	133.
169.1	24.3	6.96	0.467	2201.8	4696.
3.9	0.5	0.26	0.018	52.9	121.
162.6	24.1	6.74	0.453	2117.2	4657.
3.8	0.5	0.25	0.017	51.5	121.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

Tabela 3.47 - Dados para Ra X C para 4 CE em
solução com BTM

A corr (a)		Acorr/m (b)			
4. CE	nC-10	RA/C	Ra/Rm	4CE-	P.I.
1225.6	1034.	1.19	0.172	950.3	5524.
24.1	22.1	0.02	0.003	19.7	128.
1159.2	953.1	1.22	0.177	898.9	5091.
25.8	20.8	0.03	0.004	20.8	120.
531.8	437.8	1.21	0.175	824.6	4677.
11.6	9.2	0.03	0.004	18.8	119.
345.6	235.9	1.46	0.211	1071.8	5041.
7.7	5.	0.04	0.006	24.9	128.
376.3	258.3	1.46	0.211	1167.	5519.
9.	5.8	0.04	0.006	29.	147.
141.5	102.4	1.38	0.2	878.	4376.
3.2	2.1	0.04	0.006	20.7	109.
182.5	139.7	1.31	0.19	1132.4	5970.
3.2	2.9	0.03	0.004	21.3	150.
130.3	57.7	2.26	0.327	1615.8	4932.
2.9	1.2	0.07	0.01	37.6	124.
147.2	63.7	2.31	0.334	1825.4	5444.
3.7	1.4	0.07	0.01	47.5	142.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

Tabela 3.48 - Dados para Ra X C para BCM na
coluna Apiezon L

Acorr ^(a)				Acorr/m ^(b)	
BCM	n C-10 P/ PI	RA/C	Ra/Rm	BCM	P.I.
1137.2	1192.3	0.95	0.0408	295.8	7200.
19.5	26.	0.02	0.0009	5.4	171.
1198.1	1220.2	0.98	0.0421	311.6	7368.
20.6	26.3	0.02	0.0002	5.7	173.
1177.6	1221.8	0.96	0.0412	306.3	7378.
20.6	26.6	0.02	0.0009	5.7	175.
582.4	626.4	0.93	0.0399	302.9	7565.
10.4	13.9	0.02	0.0009	5.8	206.
601.4	612.5	0.98	0.0421	312.8	7397.
10.3	12.8	0.02	0.0009	5.7	193.
287.8	314.3	0.92	0.0395	299.4	7592.
4.4	6.8	0.02	0.0009	5.	203.
265.9	301.8	0.88	0.0378	276.6	7290.
4.2	6.6	0.02	0.0009	4.7	196.
271.4	299.7	0.91	0.0391	282.4	7239.
4.6	6.7	0.02	0.0009	5.1	198.
151.	180.3	0.84	0.0361	314.2	8710.
2.6	3.9	0.02	0.0009	5.8	233.
139.8	158.4	0.88	0.0378	290.9	7652.
2.3	3.4	0.02	0.0009	5.2	203.
144.	172.5	0.83	0.0356	299.6	8333.
2.4	3.7	0.02	0.0009	5.4	221.
128.2	150.4	0.85	0.0365	319.5	8719.
2.2	3.2	0.02	0.0009	5.9	230.
116.9	138.4	0.85	0.0365	306.7	8445.
2.	3.	0.02	0.0009	5.6	226.
50.	56.8	0.88	0.0378	249.8	6586.
0.8	1.2	0.02	0.0009	4.3	173.
54.4	62.3	0.87	0.0373	271.7	7223.
0.9	1.3	0.02	0.0009	4.9	189.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

Tabela 3.49 - Dados para Ra X C para BCM na
coluna OV-17/QF-1, sem lavagem
da agulha

(a)				(b)	
Acorr				Acorr/m	
BCM	n C-10 P/PI	RA/C	Ra/Rm ^(b)	BCM-	P.I.
1065. 41.	902.2 27.8	1.18 0.05	0.051 0.002	277. 10.8	5448. 176.
1136.3 42.9	988.9 29.5	1.15 0.04	0.049 0.002	295.5 11.3	5972. 187.
993.6 36.8	858. 26.5	1.16 0.04	0.05 0.002	258.4 9.7	5181. 167.
488. 18.8	405.7 12.9	1.2 0.05	0.052 0.002	253.8 9.9	4900. 174.
531.6 20.5	453.6 14.4	1.17 0.05	0.05 0.002	276.5 10.8	5478. 194.
243.4 9.4	203.5 6.4	1.2 0.05	0.052 0.002	253.2 9.9	4915. 173.
259.7 9.8	211.7 6.7	1.23 0.05	0.053 0.002	270.2 10.4	5114. 181.
122.1 4.6	95.1 3.	1.28 0.05	0.055 0.002	254.1 9.7	4594. 162.
103.9 3.9	81.9 2.6	1.27 0.05	0.055 0.002	216.2 8.2	3957. 140.
58.8 2.2	43.5 1.4	1.35 0.06	0.058 0.003	244.6 9.3	4203. 150.
51.7 2.	38.3 1.2	1.35 0.06	0.058 0.003	215.1 8.4	3700. 130.
34.5 1.2	21.4 0.7	1.61 0.08	0.069 0.003	287.2 10.2	4135. 150.
33.6 1.2	19.5 0.7	1.72 0.09	0.074 0.004	279.7 10.2	3768. 148.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

Tabela 3.50 - Dados para Ra X C para o BCM na
coluna OV-17/QF-1, com lavagem da
agulha.

Acofr (a)				Acorr/m (b)	
BCM	n C-10 P/ PI	RA/C	Ra/Rm	BCM	P.I.
1570.8 37.1	1472. 29.6	1.07 0.03	0.046 0.001	408.5 10.	8889. 197.
1665. 38.8	1478.6 30.3	1.13 0.03	0.048 0.001	433. 10.5	8929. 201.
975.4 22.	883.3 17.2	1.1 0.03	0.047 0.001	507.4 11.9	10668. 267.
837.8 19.1	768.6 14.7	1.09 0.03	0.047 0.001	435.8 10.3	9283. 230.
877.9 20.	811.6 15.8	1.08 0.03	0.046 0.001	456.6 10.8	9802. 245.
442.8 9.9	397.6 7.8	1.11 0.03	0.048 0.001	460.7 10.7	9604. 241.
450.7 10.4	398. 8.	1.13 0.03	0.048 0.001	468.9 11.3	9614. 245.
221.9 5.2	194. 3.9	1.14 0.03	0.049 0.001	461.7 11.3	9372. 239.
252.9 5.6	214.6 4.3	1.18 0.03	0.051 0.001	526.2 12.2	10367. 264.
124.2 2.8	95.9 1.9	1.29 0.03	0.055 0.001	477. 11.2	8553. 216.
119.6 2.6	91.3 1.8	1.31 0.03	0.056 0.001	497.6 11.3	8821. 222.
113.9 2.6	85.1 1.8	1.34 0.04	0.058 0.002	473.9 11.3	8222. 217.
117.9 2.7	93.1 1.9	1.27 0.03	0.055 0.001	490.5 11.7	8995. 232.
60. 1.3	38. 0.8	1.58 0.05	0.068 0.002	499.5 11.3	7343. 193.
145.4 3.2	97.2 1.9	1.49 0.04	0.064 0.002	726.3 16.7	11270. 282.
326.0 3.2	84.3 1.8	1.56 0.04	0.064 0.002	699.3 16.2	10860. 288.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

Tabela 3.51 - Dados para Ra X C para o TBM

Acorr		(a)		(b)	Acorr/m (b)	
TBM		n C-10 P/PI	RA/C		TBM	P.I.
1470.6		894.6	1.64	0.0262	142.5	5402.
16.4		17.1	0.02	0.0003	1.8	115.
1512.		907.2	1.67	0.0267	146.5	5478.
17.		17.4	0.02	0.0003	1.9	117.
1706.4		976.4	1.75	0.028	165.3	5896.
19.		19.	0.02	0.0003	2.1	127.
749.8		464.1	1.62	0.0259	145.3	5605.
8.4		8.9	0.02	0.0003	1.9	139.
732.6		457.8	1.6	0.0256	142.	5529.
8.1		8.8	0.02	0.0003	1.8	137.
327.6		226.8	1.44	0.023	127.	5478.
3.7		4.3	0.02	0.0003	1.7	135.
345.8		232.1	1.49	0.0238	134.	5606.
3.9		4.4	0.02	0.0003	1.7	138.
147.3		112.3	1.31	0.0209	114.2	5425.
1.7		2.1	0.02	0.0003	1.5	132.
140.9		109.1	1.29	0.0206	109.2	5271.
1.6		2.1	0.02	0.0003	1.5	131.
60.3		55.7	1.08	0.0173	93.5	5382.
0.7		1.	0.02	0.0003	1.3	128.
62.7		57.	1.1	0.0176	97.2	5507.
0.7		1.	0.02	0.0003	1.3	130.
62.4		56.7	1.1	0.0176	89.3	5057.
0.7		1.	0.02	0.0003	1.2	739.
26.6		28.6	0.93	0.0149	82.5	5527.
0.3		0.5	0.03	0.0005	1.1	1286.
23.8		26.7	0.89	0.0142	73.8	5159.
0.3		0.5	0.03	0.0005	1.1	126.
25.4		27.6	0.92	0.0147	78.7	5333.
0.3		0.5	0.03	0.0005	1.1	128.
8.7		12.4	0.7	0.0112	53.9	4792.
0.1		0.2	0.03	0.0005	0.7	108.
10.3		14.2	0.72	0.0115	59.	5066.
0.1		0.3	0.03	0.0005	0.7	133.
20.		24.5	0.82	0.0131	70.9	5411.
0.2		0.4	0.02	0.0003	0.9	122.

(a) e (b) como na tabela 3.45.

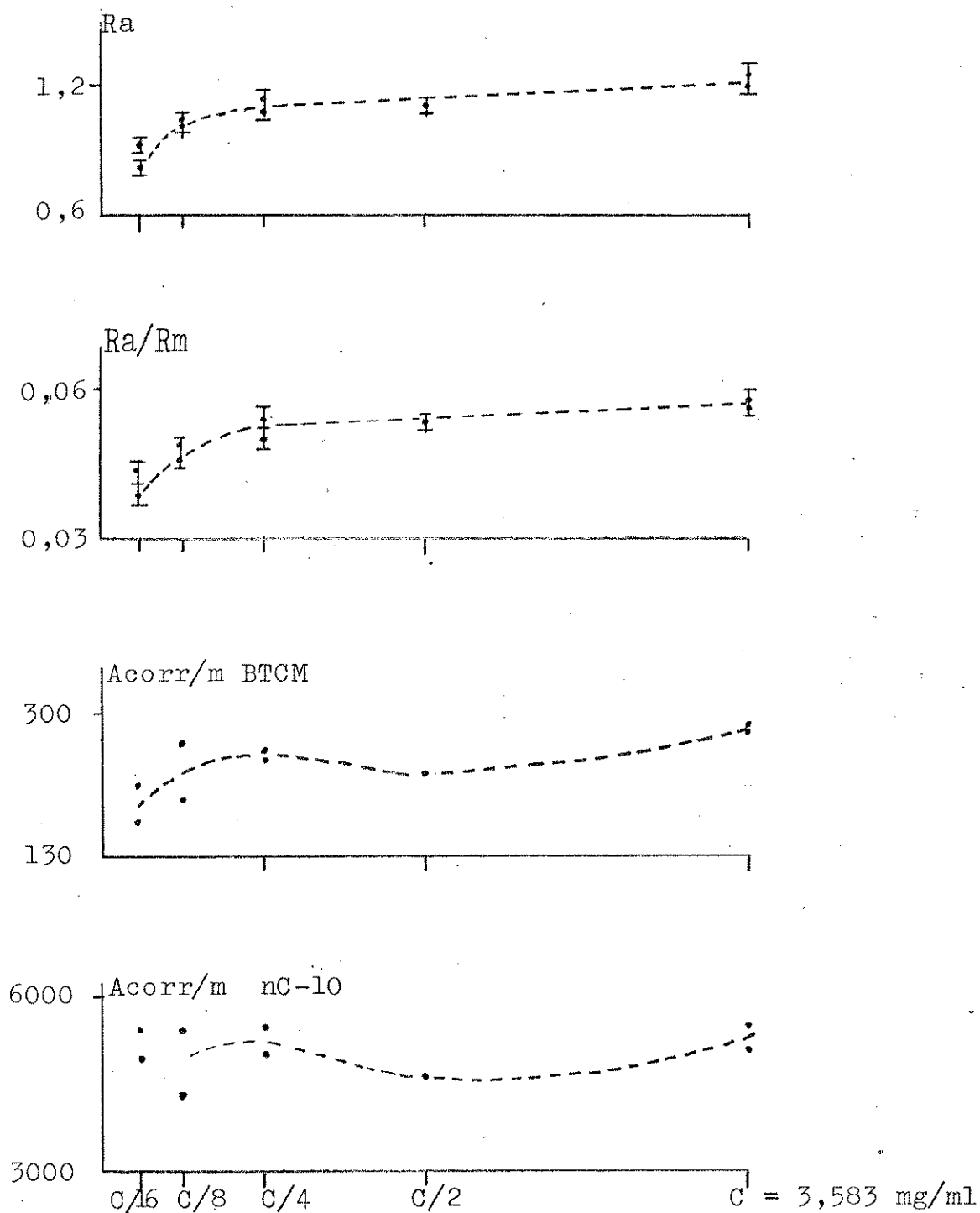


Figura 3.32 - Resultados de $Ra \times C$ para o BTCM

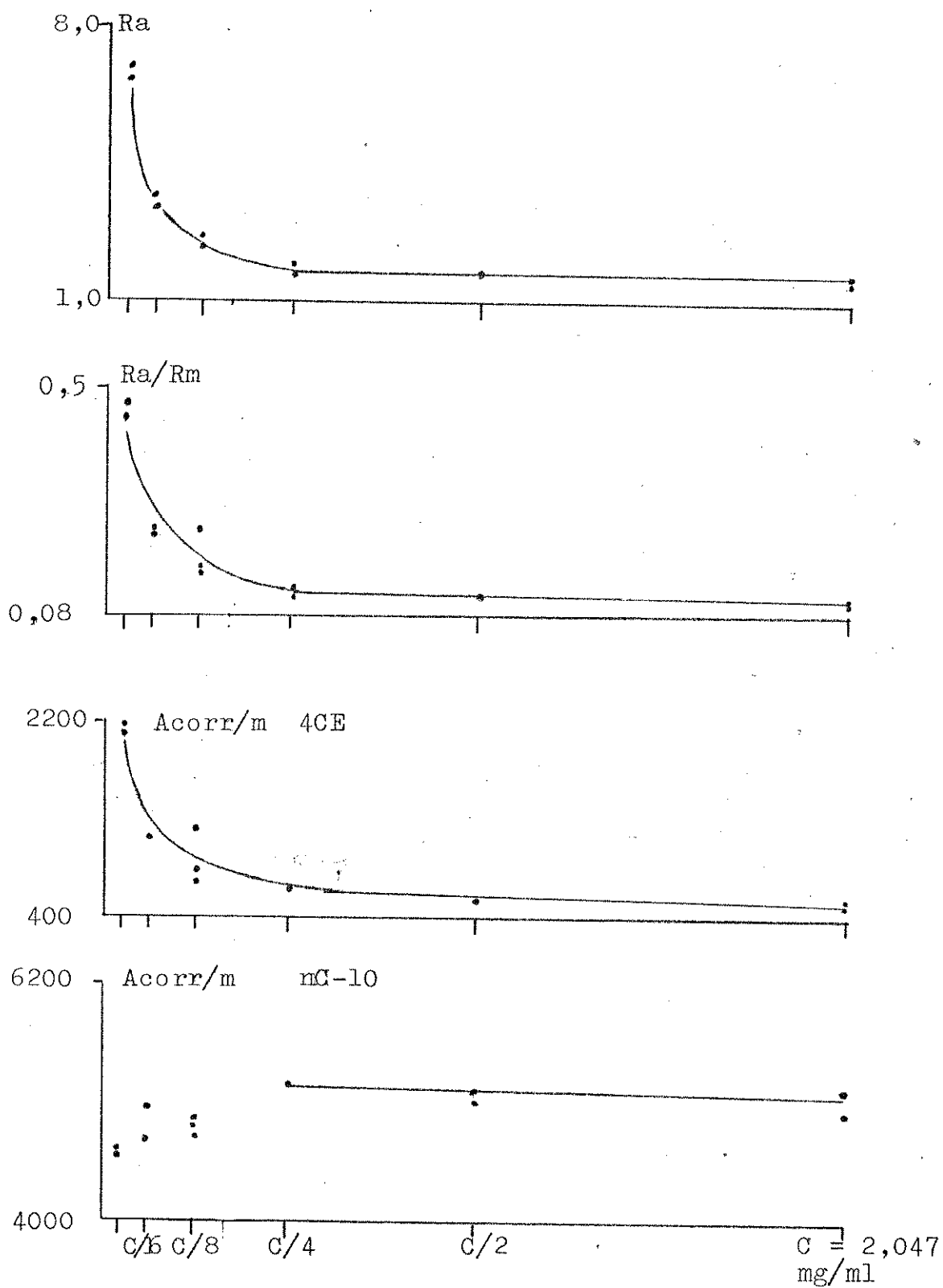


Figura 3.33 - Resultados de $Ra \times C$ para o 4CE isolado

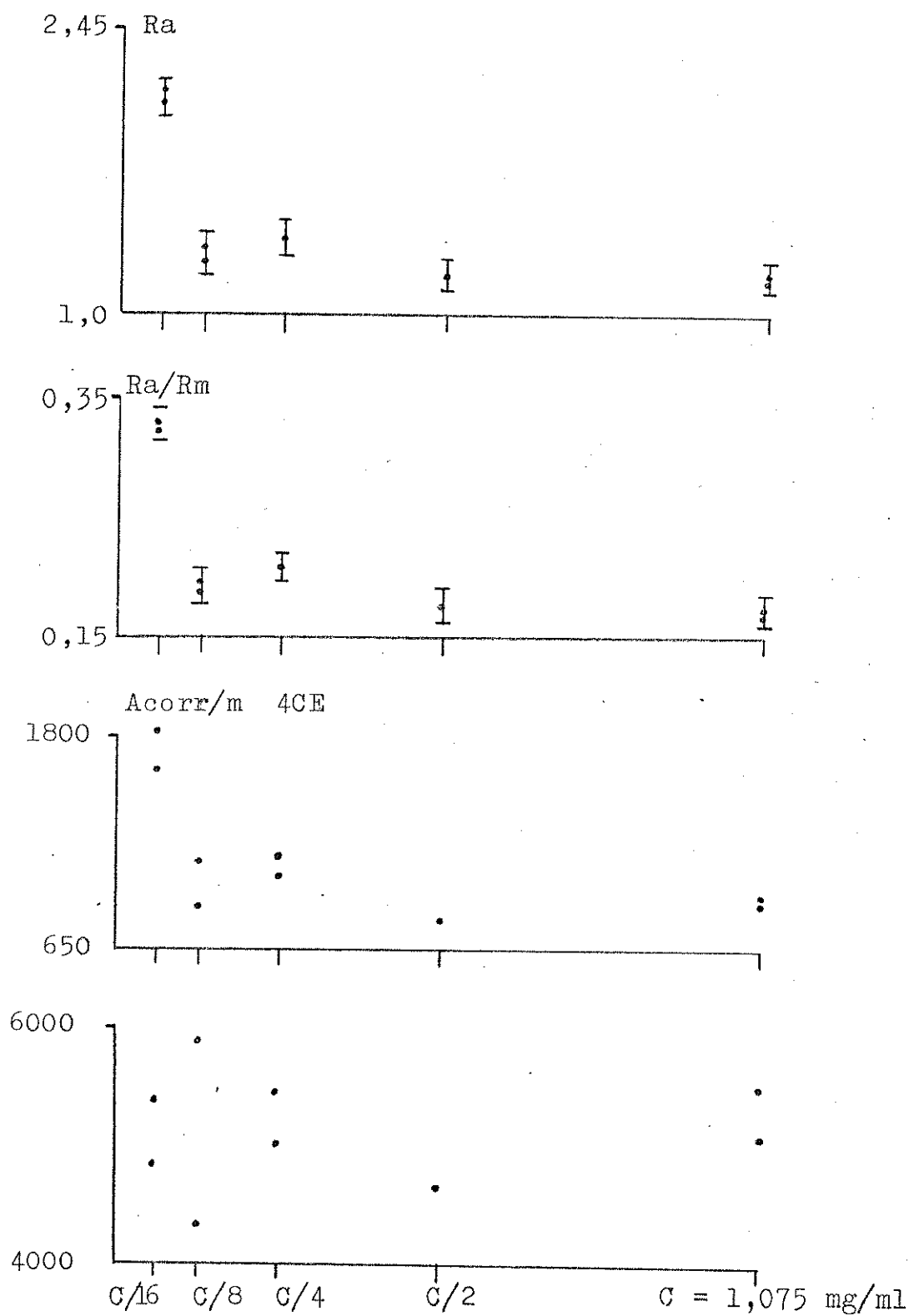


Figura 3.34 - Resultados de $Ra \times C$ para o 4 CE em mistura com BTM

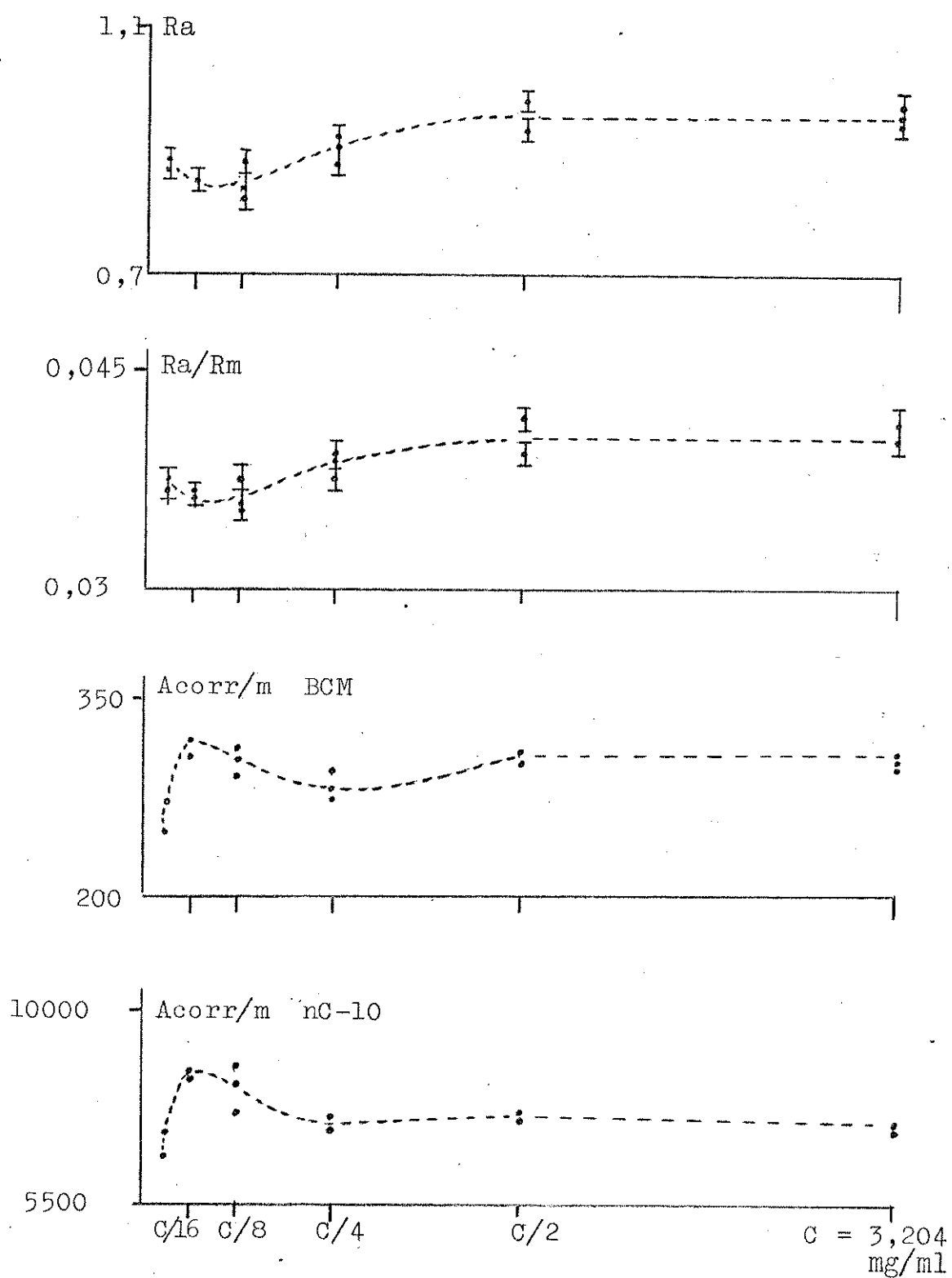


Figura 3.35 - Resultados de $Ra \times C$ para o BCM
- coluna Apiezon L -

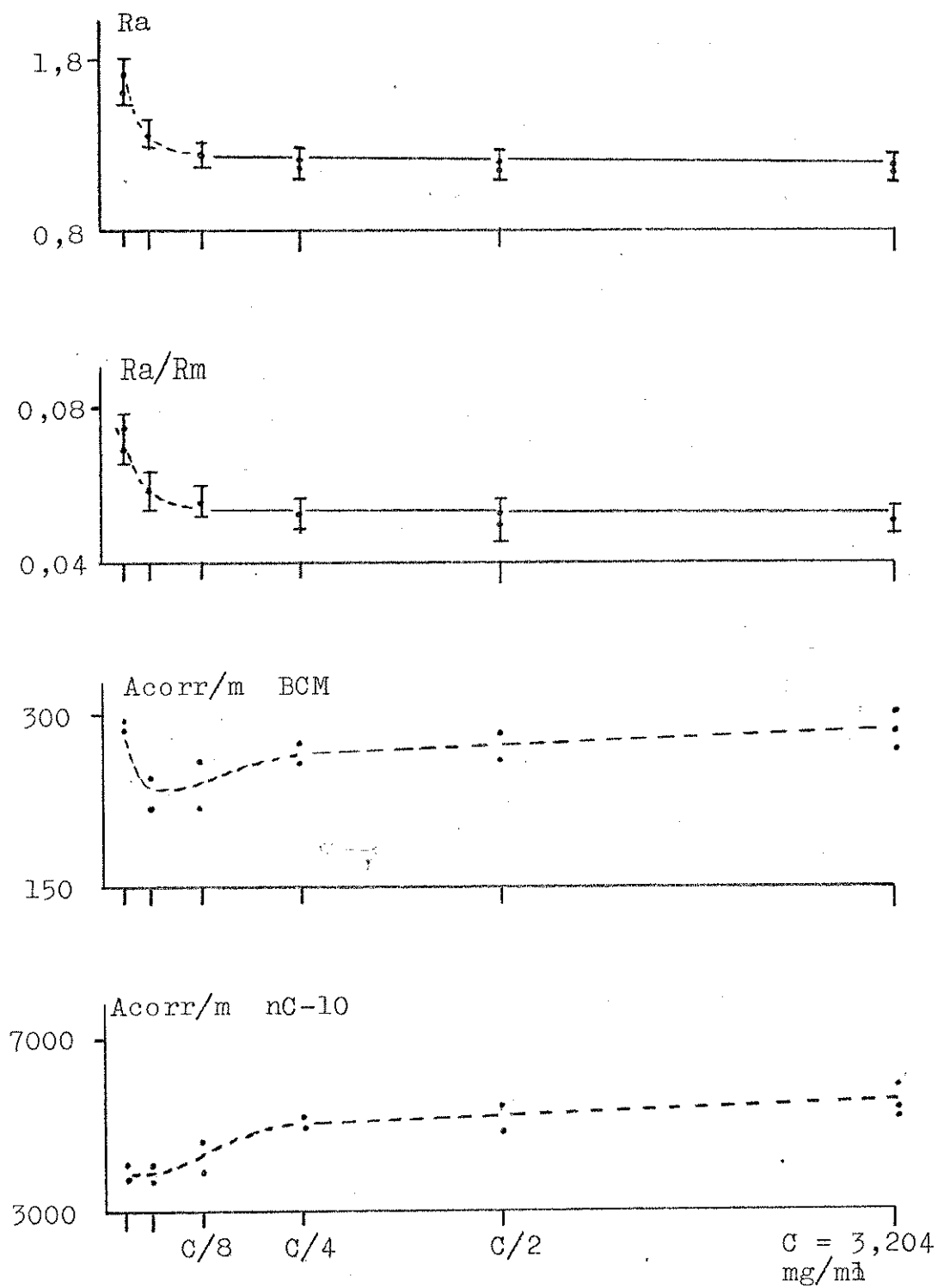


Figura 3.36 - Resultados de Ra X C para o BCM
- coluna OV-17/QF-1 - sem lavagem
da agulha

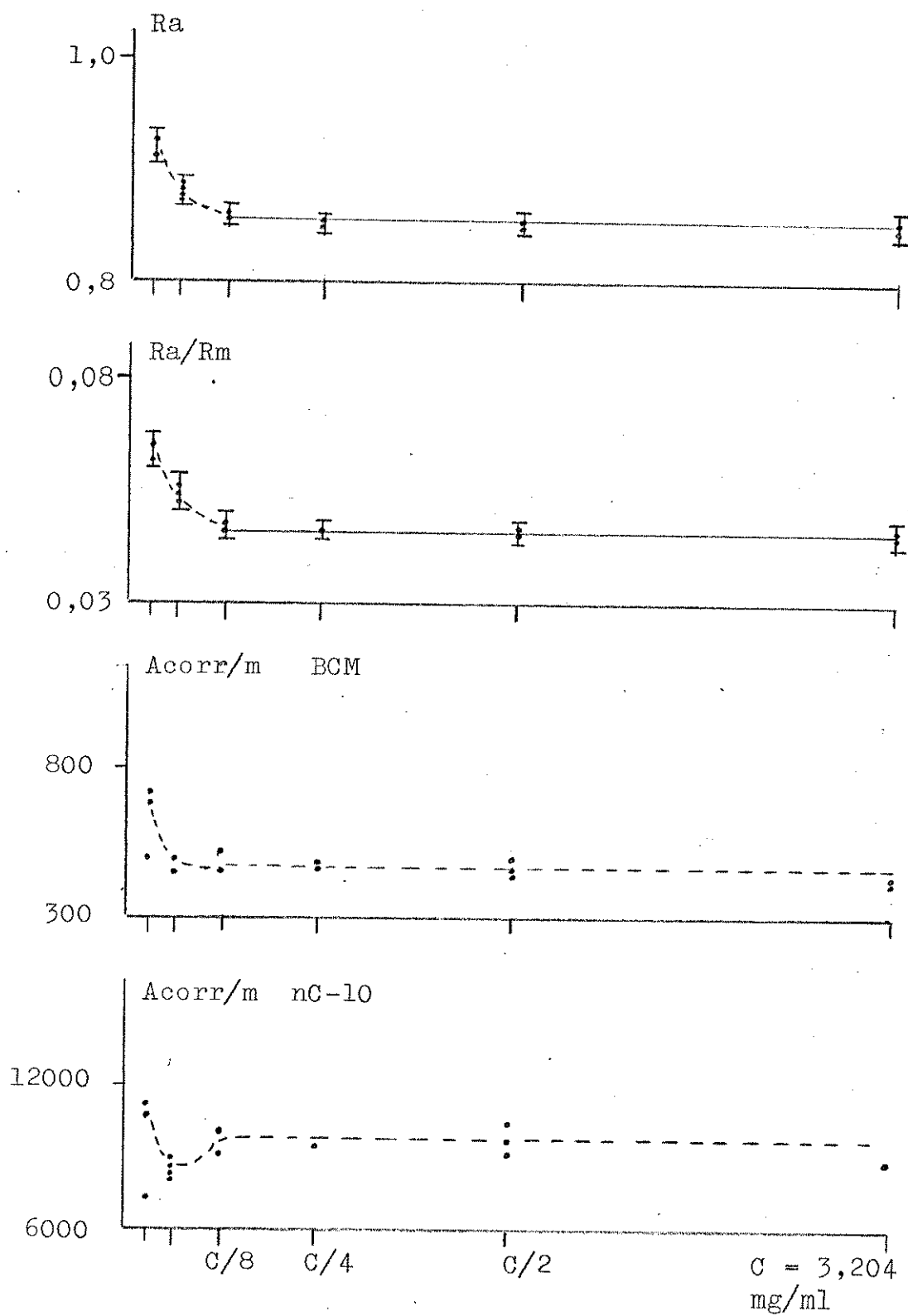


Figura 3.37 - Resultados de $Ra \times C$ para o BCM
 - na coluna OV-17/QF-1 - com lavagem
 da agulha

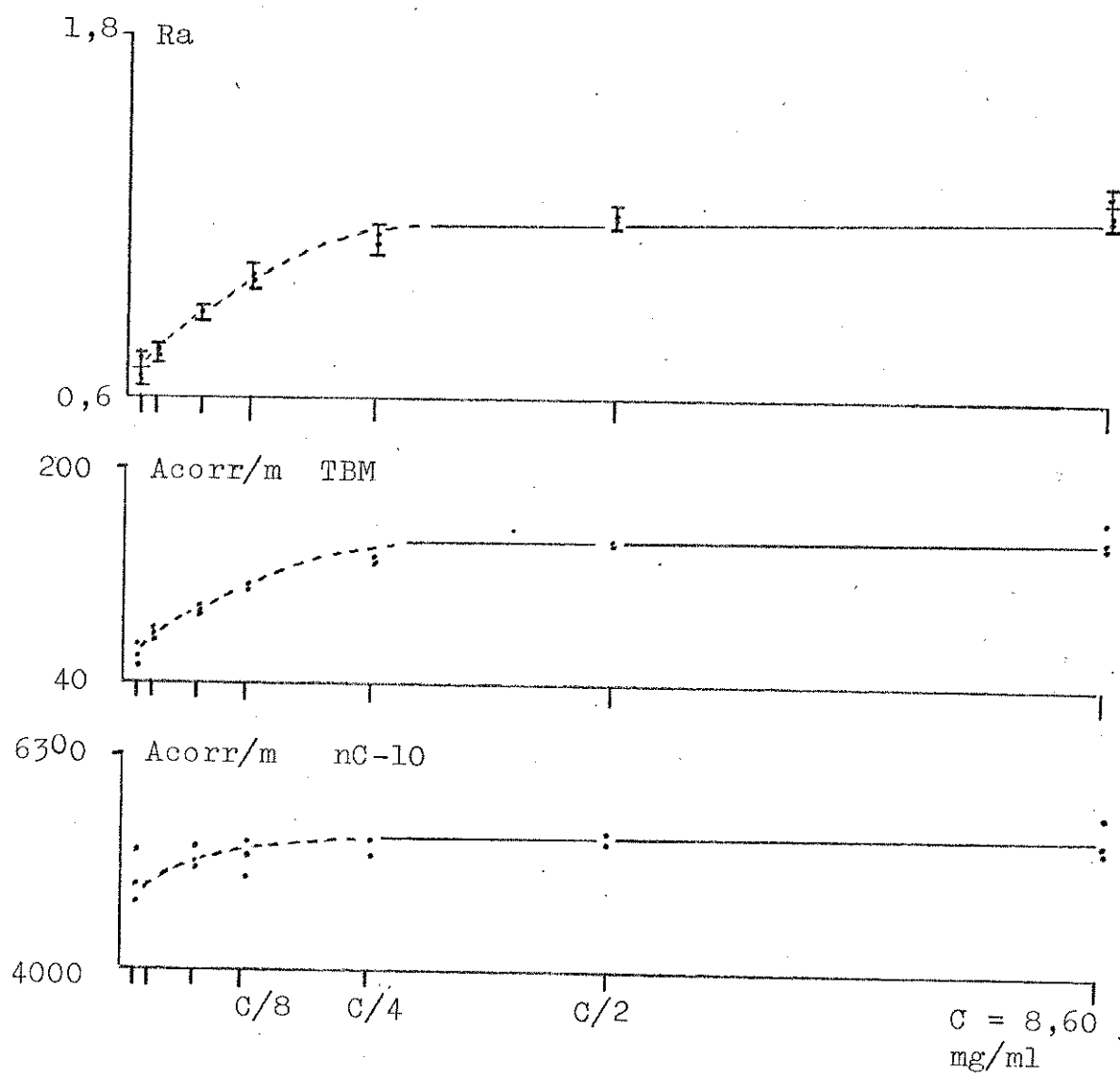


Figura 3.38 - Resultados de $Ra \times C$ para o TBM

3.4 - DISCUSSÃO DOS MÉTODOS QUANTITATIVOS APLICADOS AOS PERHALETOS

3.4.1 - Observações e conclusões sobre o MPE

1) Nas condições experimentais por nós utilizadas, DIC, cálculo manual de áreas e injeções de amostra com seringas, não é possível, para os cinco compostos, trabalhar na faixa de nanogramas. Com integração eletrônica e injeção com válvulas, o problema deve ser cuidadosamente estudado, pois, existem indícios e evidências de desvios da linearidade para algumas das menores massas - vide 4CE, figuras 3.9 e tabela 3.11; TBM, figura 3.15; 4BE, figura 3.18. Para o BTM não existe possibilidade de dosagem abaixo de 0,412 mg, que corresponde à solução de 0,343 mg/ml, porque o seu pico fica totalmente encoberto pelo do CCl_4 .

2) Os limites inferiores confiáveis de detecção no DIC são, em termos de massa injetada, concentração da solução do halogenado em CCl_4 e atenuação :

4CE = 0,1 a 1,5 ug , 0,1348 mg/ml, 1×10^{-11} AFE

BCM = 0,25 ug , 0,2428 mg/ml , 8×10^{-12} AFE

TBM = 2,5 ug , 2,150 mg/ml, 1×10^{-11} AFE

BTM = 0,4 ug , 0,343 mg/ml , 2×10^{-11} AFE

4BE = 7 ug , 5,48 mg/ml , 1×10^{-11} AFE

3) Não observamos desvios de linearidade para as massas e concentrações mais elevadas.

4) Todas as retas analíticas obtidas permitem interpolações de Áreas Corrigidas com reprodutibilidade entre 2 e 4%, relativamente aos dados experimentais.

5) O primeiro critério de seleção de dados, isto é, 5% de reprodutibilidade do parâmetro Acorr/m foi útil quando se dispunha de muitos dados por solução injetada (cerca de 5 a 6 cromatogramas por solução), para menor número de dados, o estudo de Acorr/m X m, associado ao uso do Teste t é mais conveniente. Pe-

lo que se pode deduzir dos resultados para 4CE e BCM, para muitos dados, o primeiro critério é suficiente. O Teste t, associado à $(A_{corr}/m) \times m$ pode revelar, nas faixas das menores concentrações, desvios da linearidade que dificilmente seriam evidenciados pelas Curvas de Calibração.

6) É necessário construir as Curvas de Calibração por década de atenuação para, então, verificar se uma equação de reta é adequada para um conjunto de dados que cubram duas décadas de atenuação.

7) O sistema de "diluições sucessivas com volumes fixos", usando uma microseringa de 200,0 μ l com cursor travante, é perfeitamente adequado para se trabalhar com estas soluções utilizando-se um DIC para detecção. Com um detector seletivo e mais sensível (DCE) será necessário confirmar a reprodutibilidade deste método de preparo de soluções para curvas de calibração.

3.4.2 - Observações e Conclusões sobre o MPI

Os resultados obtidos com o MPI aplicado às misturas dos cinco compostos sugerem que o método é útil para o BTCM, 4CE, BCM e 4BE (figuras 3.27 a 3.29 e 3.31), embora o BTCM tenha comportamento não linear para $R_a \times R_m$. Para o TBM o método não se aplica porque suas $(A_{corr}/m) \times C$ (figura 3.30) são muito irregulares.

Os estudos das soluções dos compostos isolados indica que o método não se aplica para BTCM e 4CE porque suas $(A_{corr}/m) \times C$ são irregulares (figuras 3.19 a 3.21); por outro lado, estes mesmos parâmetros (figuras 3.24 e 3.25) indicam que o TBM poderia ser quantificado por interpolação gráficas.

Portanto, existe uma inconsistência incomum entre os dados para os mesmos compostos, que impõe comparações detalhadas dos resultados. Para facilitar estas comparações, os dados mais relevantes foram sumarizados na tabela 3.52.

Tabela 3.52 - Comparação dos resultados do MPI aplicado aos compostos isolados e em mistura

Amostra		C(mg/ml)	C (mM/L)	C _{total} (mM/L)	Resultados de Ra X Rm		Resultados de (Ra/Rm) X C		Resultados de (Acorr/m)XC
BTCM	MISTURA	3,59-0,224	18,04-1,13	94,02-6,91	Não linear. Não existe Regressão Exponencial.		Reta inclinada : $\alpha = 5,11.10^{-3}$.		Regularidade.
	ISOLADO	3,58-0,224	25,65-2,63		Parece linear.		Irregular. Elim. 4º e 5º pontos: $\alpha = 4,77.10^{-3}$		Irregular: 4º e 5º pts podem ser eliminados.
	MISTURA	2,092-0,1307	12,61-.788		Linear: Ra=0,167Rm + - 0,023. r ² =0,9993.		Ra/Rm = 0,167(b) = 0,161(c)		Regularidade.
	ISOLADO	2,047-.1279	13,311,74		Parece linear p/ C= 2,047 a 0,512		Linear para C = 2,047 a 0,512.		Irregular: linha ridade RaXRm é aparente.
BCM	MISTURA C/ BTCM	1,075.0672	25,652,63		Parece linear p/ C= 1,075 a 0,269. Ra = 0,172 Rm - 0,023 , r ² = 0,9989.		Linear para C= 1,075 a 0,269: Ra/Rm = 0,167(b) = 0,169(c)		Regular entre C= 1,075 a 0,269.
	MISTURA	3,3860,212	13,950,087		Linear. Ra = 0,045Rm+ -0,0218. r ² = 0,9991		Ra/Rm = 0,044		Regular
	ISOLADO (OV-17)	3,204.2003	14,171,8		Linear. C =		Ra/Rm = 0,051		Regular
	ISOLADO (ApL)	idem	idem		Linear. Eq. = mistura		Ra/Rm = 0,044		Regularidade menor que na OV17
TBM	MISTURA	9,280,58	27,981,75		Não linear. Não existe Regr. Exponencial.		Muito irregular		Muita irregularidade.
	ISOLADO (A manual)	8,6020,289	26,901,78		Não linear. Não existe Regr. Exponencial.		Consistente c/ RaXRm. $\alpha = 6,19.10^{-4}$ entre C=8,602 a 2,150		Regular até a C = 2,150
	ISOLADO ^(e)	idem	idem		idem		- idem -		- (d) -
	MISTURA	6,970,436	20,291,27		Linear. Ra=0,0825 Rm + -0,0470. r ² = 0,9994		Ra/Rm = 0,08		Regular.
4 BE	ISOLADO	21,862,732	64,579,05		Linear. Ra= 0,0780 Rm+ -0,0677. r ² = 0,9993.		Ra/Rm = 0,08		Regular.

(a) o é a inclinação da reta (Ra/Rm) X C ; (b) Valor obtido graficamente ; (c) Valor obtido como média dos Ra/Rm na correspondente tabela ; (d) Dados inexistentes. (e) Áreas obtidas por integrador eletrônico.

As observações e conclusões que extraímos da tabela 3.52 seguem abaixo:

1) O 4BE é composto de maior regularidade : as curvas $R_a \times R_m$ e $(R_a/R_m) \times C$, da mistura e dele isolado, correlacionam-se muito bem, apesar das faixas de concentração terem sido bastante diferentes (6,97 a 0,436 mg/ml e 21,86 a 2,732 mg/ml, respectivamente). Quantitativamente, as correlações são excelentes : a reta $R_a = 0,0825 - 0,00474 C$ da mistura reproduz com 5% de desvio as áreas da solução isolada, quando aplicada às correspondentes R_m ; por outro lado, $(R_a/R_m) \times C$ é constante e igual a 0,08 para os dois casos.

2) O TBM também tem um comportamento muito bem definido, e não linear. Os dois experimentos em soluções do composto isolado revelam consistência entre as correspondentes curvas $R_a \times R_m$ e $(R_a/R_m) \times C$; além disto, nestes dois casos, na faixa de concentrações 8,602 a 2,150 mg/ml, $(R_a/R_m) \times C$ são retas de mesma inclinação e iguais a $6,914 \times 10^{-4} \text{ mg}^{-1} \text{ ml}^{-1}$. Para a mistura, embora $(R_a/R_m) \times C$ seja irregular a ponto de impedir o seu correlacionamento com $R_a \times R_m$, esta curva reproduz o comportamento não linear evidenciado nas curvas similares das soluções isoladas. Por outro lado, aparentemente $R_a \times R_m$ da mistura (figura 3.30) tem, entre 9,28 a 2,321 mg/ml um comportamento diferente do existente abaixo destas concentrações. Como os resultados para as soluções isoladas são bastante confiáveis, porque originam-se de muitos dados, os quais foram obtidos por métodos diferentes (áreas calculadas manualmente e por integração eletrônica), concluimos que eles refletem o comportamento do TBM. Os estudos de $R_a \times C$ confirmam qualitativamente, as observações anteriores no sentido que o TBM tem comportamento não linear - vide figura 3.38. Foram tentadas correlações exponenciais para os valores de R_a e R_m , para os dados do conjunto isolado e em mistura. Não se conseguiu nenhum coeficiente de correlação adequado, mesmo usando-se dados das faixas de concentração em que os comportamentos revelam dependências diferentes de R_a com R_m .

3) O BCM também demonstra grande regularidade de comportamento e boa correlação quantitativa, entre os resultados obtidos para sua solução isolada e para a mistura na coluna de Apiezon L: $(R_a/R_m) \times C$ são constantes e iguais a 0,044 e a reta $R_a = 0,0454 - 0,0218$ da mistura reproduz com cerca de 3% de desvio, as áreas da tabela 3.38 da solução isolada - para a menor concentração o desvio é de 24%, mas constata-se na figura 3.22 que a correspondente R_a não é confiável. O $(R_a/R_m) \times C$ obtido com a coluna de 1,5% OV-17/QF-1 é diferente ($(R_a/R_m) \times C = 0,051$) mas como os comportamentos de $(R_a/R_m) \times C$ e das A_{corr}/m são regulares, atribuímos esta diferença de $(R_a/R_m) \times C$ a características das colunas, como eficiência e seletividade, que podem afetar as formas e áreas dos picos do BCM e nC-10 e, conseqüentemente, os valores de R_a ; como foram injetadas as mesmas soluções nas duas colunas, o reflexo final seria no valor de R_a . Não dispomos de dados para caracterizar esta diferença, porque tal estudo não era de nosso objetivo, uma vez que a coluna de Apiezon L já havia se revelado adequada nos estudos do MPE. Os estudos do BCM na coluna de OV-17/QF-1 objetivaram comparar o MPI em colunas com porcentagens diferentes de Fase Estacionária; usamos esta coluna somente para o BCM porque ela não resolve BTCM e 4CE e, por isto, não seria útil para a mistura dos cinco compostos, que era o nosso objetivo final.

4) O BTCM não apresenta as mesmas regularidades dos compostos anteriores. Pode-se afirmar que suas $R_a \times R_m$ não são retas e que isto é confirmado por $(R_a/R_m) \times C$ da mistura. Por outro lado, $(R_a/R_m) \times C$ da solução isolada só pode ser aproximado para uma reta inclinada se 2 dos 6 pontos forem desprezados. Embora este procedimento pareça ser consubstânciado pela comparação entre as inclinações da reta assim obtida e a reta $(R_a/R_m) \times C$ da mistura (vide tabela 3.52) tais resultados são meramente sugestões de correlações quantitativas; contudo eles são conclusivos de que existe diferença de comportamento para o BTCM na mistura e em solução isolada. A não linearidade de $R_a \times R_m$ é confirmada pela não linearidade de $R_a \times C$ (figura 3.32); outras correlações são difíceis porque o comportamento do composto em $R_a \times C$ é muito irregular - vide as curvas $(A_{corr}/m) \times C$ na figura 3.32.

5) O 4CE é o composto de comportamento mais irregular quando isolado e seus dados não podem ser correlacionados com os dados para a mistura. Contudo, o experimento realizado para o 4CE em presença de BTCM demonstra grande coerência com o da mistura : na região em que $(R_a/R_m) \times C$ é linear o seu valor, obtido da figura 3.34, é constante, tem valor 0,167 e é igual ao da mistura (figura 3.28); estas mesmas constantes, obtidas das tabelas 3.37 e 3.43, são respectivamente, 1,69 e 1,61 - como ambas encerram 3% de EDP, elas são coerentes. A correlação da equação de reta para a mistura, $R_a = 0,167 R_m - 0,023$, com os dados da solução isolada, dentro da sua faixa de linearidade, é de 3% e, logo, coerente com os resultados acima.

Da mesma forma que para o BTCM, os estudos de $R_a \times C$ para o 4CE (figuras 3.33 e 3.34) nada podem acrescentar quantitativamente, devido às irregularidades de comportamento. Contudo, elas são indicações de que, efetivamente, o 4CE é, dentre os cinco, o composto mais problemático.

6) Das observações para o 4CE pode-se afirmar que o seu comportamento no MPI, quando em presença de BTCM, é reprodutível numa certa faixa de concentrações (1,075 a 0,269 mg/ml) e que, ou existe um efeito de concentração total, não explicado, ou o efeito seria de saturação de sítios ativos do material de empacotamento da coluna, pelo BTCM, o que bloquearia a possibilidade de reações com o 4CE, resultando numa regularidade de comportamento maior do que a existente para o 4CE isolado em solução no CCl_4 . Existe coerência neste raciocínio, principalmente pelo fato do comportamento do 4CE na presença do BTCM deixar de ser regular nas concentrações mais baixas : como tais soluções também têm menor quantidade de BTCM, não ocorreria saturação dos sítios ativos numa extensão suficiente para as reações com o 4CE não serem notadas. Esta sugestão encontra apoio no comportamento irregular do BTCM na mesma solução (vide figura 3.20 e tabela 3.52). Acrescentamos que esta possibilidade de bloqueio de sítios ativos pelo BTCM implicaria em adsorções irreversíveis desse composto, pois, nos cromatogramas usados para estabelecer suas curvas $R_a \times R_m$ não foram observados picos espúrios.

Contudo, os resultados regulares do BTCM em mistura, em sua faixa de concentração de 3,59 a 0,224 mg/ml (coincidente -

mente a mesma do BTCM em presença de 4CE, pois as soluções foram preparadas isoladamente), comprometem as explicações anteriores. Este comportamento não é definitivo, porque é possível que estejamos analisando dois sistemas diferentes : para a solução de 4CE/BTCM/nC-10 em CCl_4 o BTCM bloquearia os sítios; na solução 4CE/BTCM/BCM/TBM/4BE/nC-10 em CCl_4 , outro ou outros compostos teriam tal ação.

Portanto, a nossa conclusão é que existe um efeito de concentração total, que poderia ser o resultado do bloqueio de sítios ativos por um dos compostos, o qual não pode ser identificado pelos dados disponíveis. Outra possibilidade é que o efeito de concentração seja o de alteração das propriedades solventes da fase móvel e, conseqüentemente, das condições de partição das espécies entre a Fase Móvel e a Fase Estacionária. Para as injeções das misturas este efeito poderia ser constante porque a sua faixa de concentrações molares totais, 96,02 a 6,91 mM/L, estaria além, ou muito próxima, da concentração molar total a partir da qual o efeito de concentração molar sobre a partição seria constante. Neste sentido é muito importante a observação de que para o 4CE em presença do BTCM e para o TBM isolado, os comportamentos das suas curvas $R_a \times R_m$ (figuras 3.21 e 3.24) perdem a regularidade abaixo de concentrações totais iguais a 7,23 mM/L e 7,45 mM/L, respectivamente; também pode-se acrescentar que o 4BE isolado, que tem comportamento regular, foi injetado com uma faixa de concentração total igual a 64,57 mM/L a 9,05 mM/L. Portanto, sem que se descarte a possibilidade de efeitos de bloqueio dos sítios ativos atuarem em conjunto com alterações dos equilíbrios de partição, a concentração total em torno de 7 mM/L parece representar um valor importante para uma boa aplicabilidade do MPI aos compostos estudados.

Uma outra hipótese para as irregularidades descritas seria a da combustão e ionização de compostos halogenados no DIC serem totalmente diferentes do padrão interno. Efetivamente, os fatores resposta seriam diferentes, como discutido por Bocek e Janak⁽⁷⁾ e especulamos a possibilidade destes fatores resposta serem irregulares com relação à concentração de íons na chama, o que poderia explicar nossas observações. Contudo, não localizamos na literatura um trabalho específico de comportamento destes compostos num DIC e, por isto, não pudemos explorar melhor esta possibilidade. Porém, as irregularidades observadas para os compostos em mistura, o fato deles estarem

misturados em concentrações individuais similares às usadas nas suas soluções individuais, a observação de que eles eluem bem resolvidos e a regularidade das suas curvas Área X Massa, são indicações fortes de que, quaisquer que sejam, seus fatores de resposta no DIC não são aleatórios. Com relação aos fatores de resposta, a única conclusão que nossos dados permitem é que para BTCM e TBM eles são funcionalmente diferentes do fator resposta do nC-10, uma vez que suas curvas Ra X Rm não são lineares. Esta conclusão baseia-se em Ra X Rm ser linear somente quando o fator resposta da amostra e o do padrão interno guardam entre si uma relação do tipo:

$$f_i = k \cdot f_p \quad \text{Eq. 3.5}$$

porque, assim, Ra/Rm é constante - vide discussão no capítulo 1, secção 1.3.

7) Nas misturas dos cinco compostos, excetuando-se o TBM, as curvas (Ra/Rm) X C e (Acorr/m) X C são consistentes com os comportamentos de Ra X Rm, o que nos leva à conclusão de que estas curvas podem ser utilizadas para interpolar valores de Ra, por meio de equações de reta, para:

BCM : Ra = 0,0454 Rm - 0,0218 , $r^2 = 0,9991$

4CE : Ra = 0,1668 Rm - 0,0225 , $r^2 = 0,9993$

4BE : Ra = 0,0825 Rm - 0,0474 , $r^2 = 0,9994$

com reprodutibilidades em torno de 3%.

Para o BTCM só se poderia interpolar graficamente, uma vez que o seu comportamento é não linear e não obedece a uma equação exponencial, a qual poderíamos ter determinado.

8) Sob o ponto de vista de método analítico, os resultados indicam várias características interessantes. Em primeiro lugar, a boa correlação entre as equações das retas Ra X Rm, para misturas e soluções isoladas, do 4CE e BCM, nas faixas de concentração em que (Ra/Rm) X C é uma constante : as equações de Ra X Rm das misturas reproduzem os Ra das soluções isoladas com 3% de desvio relativo (superior ao EDPR) o que é perfeitamente adequa-

do, uma vez que os Ra/Rm destes compostos (tabelas 3.38, 3.42 e 3.43) têm cerca de 3% de reprodutibilidade em termos de EDPR. Esta mesma correlação existe para o 4CE na mistura e em presença do BTCM. Portanto, concluímos que, nas condições em que trabalhamos BCM e 4 CE são quantificáveis pelo MPI e que para o 4CE é necessário um estudo comparativo com soluções padrão, em faixa de concentração total compatível com a esperada para a amostra - a nossa indicação é que as diferenças entre estas faixas sejam próximas ou menores do que as que existem nos dois casos acima, por nós estudados (vide tabela 3.52). O MPI também é aplicável ao TBM, porque a mesma inclinação $\alpha = 6,19 \times 10^{-4} \text{ mg}^{-1} \text{ ml}$ das curvas $(Ra/Rm) \times C$, nas regiões onde elas são lineares (vide tabela 3.52) indica boa reprodutibilidade. Contudo, neste caso, o uso do MPI deve ser muito cuidadosamente definido, porque $Ra \times Rm$ não é linear, o que levaria ao uso de interpolações gráficas, que são muito menos confiáveis do que as interpolações analíticas. O estabelecimento de equações que definam os comportamentos destas $Ra \times Rm$ seriam, em princípio, possíveis, mas seria um trabalho exaustivo⁽²⁹⁾, que provavelmente não se justificaria para fins exclusivamente práticos, embora encerre um alto interesse no que diz respeito ao desenvolvimento de métodos computacionais de apoio a técnicas analíticas.- uma área muito importante da Química Analítica, que é cada vez mais explorada cientificamente, pela necessidade de atualização dos procedimentos de tratamentos de dados com o desenvolvimento da Ciência da Computação. Estas mesmas conclusões são válidas para o BTCM, desde que se tenha o devido cuidado de estudar as faixas de concentração em que o seu comportamento é regular.

Outra conclusão importante é a da coerência existente no processamento de dados, que são necessariamente levantados quando se aplica o MPI, para se estudarem os comportamentos dos parâmetros $(Ra/Rm) \times C$ e $(Acorr/m) \times C$ (para amostra e para o padrão interno). As figuras 3.21 e 3.23 destacam claramente a validade desta afirmação: as curvas $Ra \times Rm$ dificilmente poderiam indicar o desalinhamento dos pontos correspondentes às menores concentrações. Portanto, as curvas $(Ra/Rm) \times C$ facilitam muito a interpretação das $Ra \times Rm$, inclusive para se poder definir quais os pontos mais adequados para se aplicar uma Regressão Linear e obter uma equação de reta que represente os dados experimentais - note-se (tabela 3.52) que a reta que caracteri-

za $R_a \times R_m$ na região de linearidade do 4CE em presença de BTCM (e que se correlaciona muito bem com a reta do 4CE na mistura) dificilmente poderia ser definida a partir da curva $R_a \times R_m$ (figura 3.21) na qual, aparentemente, só um ponto ($C=0,1343$ mg/ml) desvia-se do comportamento linear. Por outro lado, cada $(R_a/R_m) \times C$ deve ser consubstanciada pela similaridade entre as $(A_{corr}/m) \times C$ da amostra e do padrão interno : vê-se, na figura 3.20, que o comportamento linear do 4CE isolado, na faixa de concentração 2,047 a 0,512 mg/ml, é aparente, uma vez que as $(A_{corr}/m) \times C$ correspondentes são totalmente discrepantes.

3.4.3 - Conclusões sobre o Método Analítico para Quantificação dos Compostos Perhalogenados

Não nos parece que exista vantagens no uso do Método da Padronização Externa, ou seja, da interpolação de áreas a partir da quantidade do composto, em lugar o Método da Padronização Interna, porque nos dois casos os experimentos têm que ser conduzidos com muito cuidado, ou seja:

- 1) Deve-se estudar a amostra detalhadamente, para tentar estabelecer a sua composição, porque já foi visto que as respostas no DIC podem ser dependentes da matriz.

- 2) Procurar estabelecer a ordem de grandeza de cada composto na amostra, e estabelecer as características do MPE e/ou do MPI numa faixa de concentrações próxima da da amostra. Se possível, as soluções padrão para as curvas de calibração dos dois métodos devem ser similares às amostras; como padrão interno, o nC-10 nos parece totalmente adequado.

- 3) Na aplicação do MPI deve-se plotar os parâmetros $(R_a/R_m) \times C$ e $(A_{corr}/m) \times C$ para cada composto e para o padrão interno. Sempre que possível devem ser injetados volumes aproximadamente iguais, pois, segundo Shatkey⁽²⁸⁾ existe dependência de R_a com o volume injetado.

4) Na preparação das soluções padrão deve-se usar um método de pesagem e de transferência de cada composto que evite perdas por evaporação - o usado por nós é adequado. As diluições devem ser feitas pelo método da "adição de volumes fixos", usando uma seringa com cursor travante.

5) Tanto no MPE como no MPI, e especialmente no MPE, deve-se estabelecer as características das curvas de calibração numa época próxima da da análise - não fizemos um estudo que definisse o espaço de tempo de confiabilidade das curvas de cali-bração, mas observamos que as tentativas de interpolar as áreas dos perhalogenados medidas no MPI (da mistura e das soluções isoladas de comportamento regular) com as curvas Área X Massa, resultam em desvios de 10% a 25%; como isto não ocorre com o nC-10, pois suas áreas interpoladas coincidem com cerca de 5% de desvio com as áreas obtidas com uma Curva de Calibração do DIC que havia sido estabelecida cerca de 18 meses antes, concluímos que a não reprodutibilidade para os perhalogenados não é devida a alterações de desempenho do equipamento utilizado e que ela deve se relacionar com as irregularidades já descritas para esses compostos.

6) Os resultados indicam que é impossível prever se o comportamento de perhalogenados no DIC é, ou não, linear. Por-tanto, ao trabalhar com eles não é possível, usando um DIC , quantificar compostos cuja identidade não seja conhecida - es-te seria o caso de supor a identidade de um composto por inter-polação de algum parâmetro de retenção e admitir que, pela sua semelhança de estrutura com um padrão, eles tivessem fatores de resposta similares.

ANÁLISE QUALITATIVA DE COMPOSTOS
DO TIPO $C_xH_yX_z$

O trabalho desenvolvido iniciou-se com soluções dos padrões relacionados na tabela 4.1, que são produtos potenciais das reações induzidas por nêutrons e/ou irradiação em soluções de Br_2 em $CHBr_3$, e similares.

4.1 - Testes com várias colunas cromatográficas

Esta fase do trabalho foi desenvolvida em duas etapas, em laboratórios diferentes. Na primeira, realizada no Virginia Polytechnic Institute and State University (VPI), trabalhamos com uma mistura de BET; 1 BP; 2 BP; 1,1DBE ; 2,3 DBP; 1,3 DBP; 3 BM; 1,4 DBB e 1B-C5 dissolvidos em CS_2 . Como o objetivo era testar o desempenho de várias colunas para uma pré-seleção, as soluções não foram preparadas quantitativamente. Os trabalhos foram executados num cromatógrafo Varian modelo 1700, equipado com um DIC.

Dito colunas foram testadas, os resultados estão na tabela 4.2. Os testes foram desenvolvidos da forma que segue :

1) Cada coluna foi condicionada de acordo com suas características^(34,35) : de modo geral, uma noite sob fluxo de N_2 (~ 10 mL/min) a cerca de 10°C abaixo da sua temperatura máxima de operação. Algumas das colunas (n°s 1,2,4 e 8) eram colunas já empacotadas e usadas e exigiram períodos mais longos de condicionamento, assim como injeções de solventes (CS_2 , CCl_4 , e $CHCl_3$) para recuperação.

2) Foram realizados testes com o cromatógrafo operando a temperatura constante. Como se constata da tabela 4.2, as tentativas de separações isotérmicas só foram adequadas para a coluna n° 7 - para as demais as temperaturas eram muito bai-

xas, o que comprometia a reprodutibilidade.

3) Foram testadas as separações com a temperatura programada linearmente; novamente a melhor coluna foi a número 7.

4) Depois de conseguirmos as condições de separação reprodutíveis, passamos à identificação dos picos por "spiking": a solução foi injetada oito vezes, nas condições descritas na 4.1 B. Em cada injeção era adicionado um dos padrões; o aumento de cada pico era usado como critério de identificação.

5) Os padrões utilizados foram injetados isoladamente, dissolvidos em CS_2 , para termos uma noção das suas purezas. Os cromatogramas indicaram que, mesmo em sensibilidades maiores do que a descrita na figura 4.1, as impurezas estão num nível baixo e que eventuais interferências seriam desprezíveis.

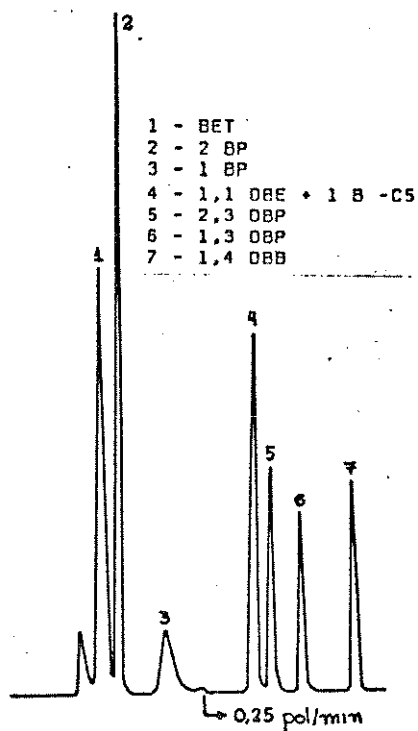
Com estes resultados concluímos:

1) Que a coluna 10% Apiezon L + 2%KOH sobre Chromosorb WHP 100-120 mesh, 1,6 m, 2 mm DI, 1/8" DE, de aço inoxidável é, entre as testadas, a melhor para as separações: os picos são simétricos e bem resolvidos e o sangramento da coluna, na sensibilidade utilizada, não é apreciável. Os resultados conseguidos com esta coluna estão na figura 4.1 A e B.

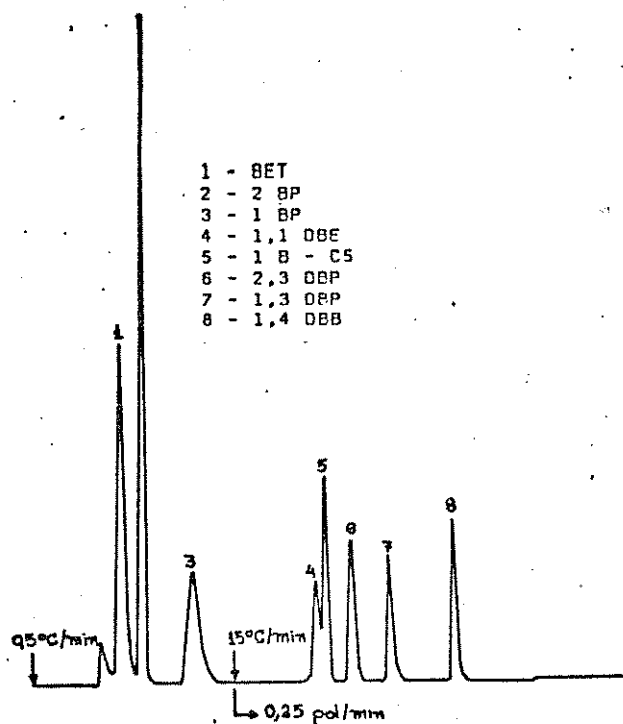
2) Que esta coluna poderá ser adequada para um elenco maior de compostos, tipo $C_xH_yX_z$, pois, ao que parece, tais compostos eluem na ordem dos seus pontos de ebulição.

3) Os tempos de análise são de cerca de 10 minutos e o DIC apresenta uma sensibilidade razoável para tais compostos: na atenuação 64×10^{-10} AFE o menor pico (aproximadamente 70 ug do 1 BP) tem uma altura de cerca de 6% do fundo de escala, o que leva à detecção de 10 a 20 ng na maior sensibilidade.

Estes resultados serviram de base para os demais estudos, realizados no Instituto de Química da UNICAMP.



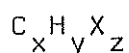
10% Apiezon L + 2% KOH
 Amostra 3 , 2,0 uL
 75 - 200°C, 15°C/min
 Aten= 64×10^{-10}
 Imj= 250°C; Det= 300°C
 FHe = F_{H2} = 30 ml/min
 V papel = 2,5 cm/min
 V papel = 0,6 cm/min



10% Apiezon L + 2 % KOH
 Amostra 3 , 2,0 uL
 75°C ... 0,5°C /min
 ...200°C a 15°C/min
 Aten = 64×10^{-10}
 Inj = 250°C; Det=300°C
 F He = 30 ml/min
 V papel = 2,5 cm/min e
 0,6 cm/MIN

Figura 4.1 A e B - Resultados obtidos na coluna nº 7 da tabela 4.2 para a solução de BET; 1 BP; 2 BP; 1,1 DBE; 1,3 DBP; 3 BM; 1,4 DBB e 1 B-C5 em CS₂.

Tabela 4.1 - Padrões utilizados nos testes de colunas
para o Método de Análise Qualitativa dos



Nome	Fórmula	Sigla	P. E ^(a)	P M	d(mg/ml)
bromoetano	CH ₃ CH ₂ Br	BET	38,4	108,97	1,4604
2 bromopropano	CH ₃ CH(Br)CH ₃	2 BP	59,4	123,00	1,314
bromopropano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	1 BP	71,0	123,00	1,3537
dibromometano	CH ₂ Br ₂	DBM	97,0	173,85	2,4970
1,1 dibromo- etano	CH ₃ CH(Br) ₂	1,1 DBE	108,0	187,87	2,0555
bromopentano	C ₅ H ₁₁ Br	1B-C5	129,6	151,05	1,2182
1,2 dibromo- etano	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,2 DBE	131,4	187,37	2,1792
1,2 dibromo- propano	BrCH ₂ CH(Br)CH ₃	1,2 DBP	140,0	201,90	1,9324
2,3 dibromo- propeno	CH ₂ =CH(Br)CH ₂ Br	2,3 DBP	141,0	199,88	2,0346
bromofórmio	CHBr ₃	3 BM	149,5	252,75	2,8899
1,3 dibromo- propano	Br(CH ₂) ₃ Br	1,3 DBP	167,3	201,90	1,9822
1,4 dibromo- butano	Br(CH ₂) ₄ Br	1,4 DBB	197,0	215,94	1,7890

(a) Os PE, PM e d foram extraídos do Handbook of Chemistry and Physics
, 58 ed., Robert C. West, Editor, CRC Press, 1977-78.

Tabela 4.2 - Colunas utilizadas para separação da mistura dos halogenados hidrogenados em solução em CS₂

COL ^a	FASE EST.	$\sum_{1}^5 \Delta I$	RESULTADOS PARA OS PICOS BET, 2BP e 1BP
1	OV-17 (4%)	884	Picos com caudas; não separam a 40°C iso termicamente.
2	OV-17 (3%)	884	Caudas; não separam a 40°C.
3	1 - 2		Separam a 50°C com caudas.
4	OV-101 (3%)	229	Separam a 45°C sem caudas.
5	OV-210 (3%)	1520	Caudas; não separam a 50°C.
6	DEGS (15%)	3543	Sem caudas; separados a 65°C com ligeira superposição na linha de base
7	Apie- zon L	143	Boa separação, sem caudas a 75 -200°C, a 15°C/min.
8	Chrom- sorb 101	ap.	Só separa a 200°C; caudas excessivas em temperaturas inferiores.

a - Descrição das colunas

- nº 1 - 4% OV-17 / Chromosorb G AW 80 - 100 mesh, 2 m , 1/8",
aço inoxidável.
- nº 2 - 3 % OV-17/ Chromosorb W HP 100 - 120 mesh, 2 m x
1/8" ; aço inoxidável.
- nº 3 - nºs 1 e 2 conectadas
- nº 4 - 3% OV - 101 / Chromosorb WHP 100 - 120 mesh, 1 m ,
1/8" ; aço inoxidável.
- nº 5 - 3% OV- 210/ Chromosorb W HP 100 - 120 mesh , 1 m ,
1/8" ; aço inoxidável.
- nº 6 - 15% Dietilenoglicolsuccinato (DEGS)/ Chromosorb P ,
1,2 m , 1/8" ; aço inoxidável.
- nº 7 - 10% Apiezon L + 2% KOH/Chromosorb WHP 100 - 120 mesh,
2 m x 1/8"; aço inoxidável.
- nº 8 - Chromosorb 101 , 1 m , 1/8" , aço inoxidável.

Na segunda etapa da seleção de colunas tínhamos uma tarefa mais difícil, porque os padrões disponíveis foram dissolvidos em CCl_4 que, ao contrário do CS_2 usado anteriormente, produziria caudas no cromatograma, porque o DIC responde a ele. Por esta razão iniciamos os testes com uma coluna similar à de nº 7 da tabela 4.1, isto é, com o mesmo enchimento, porém de vidro e com 1,5 m de comprimento; por precaução planejamos utilizar soluções sucessivamente mais complexas. Inicialmente injetamos as soluções MH-1 (DBM; 1,2 DBE; 1B-C5; 1,3 DBP em CCl_4) e MH-2 (MH-1 mais 3 BM) na coluna de Apiezon L. Isotermicamente a separação revelou-se impraticável, com programação de temperatura os melhores resultados são os das figuras 4.2 e 4.3. Nestas figuras falta um pico; injeções de soluções de cada composto revelaram que é o pico do DBM, encoberto pelo pico do CCl_4 . As atribuições que constam dessas duas figuras foram obtidas por "spiking". Na tentativa de resolver o pico do DBM tentamos uma coluna mais longa, com o mesmo enchimento; os resultados, não satisfatórios, estão representados pela figura 4.4 B - na 4.4 A está o resultado obtido com a coluna de 1,5 m. Nestes testes usamos uma solução com 31,9 mg/mL de DBM, portanto, as colunas de Apiezon L seriam inadequadas para análises quantitativas, e mesmo qualitativas em que o DBM estivesse presente em concentrações inferiores a 31,9 mg/mL (que é bastante elevada); em MH-1 e MH-2 a concentração do DBM é de 3,19 mg/mL e, conforme as figuras 4.2 e 4.3, o seu pico some sob o do solvente.

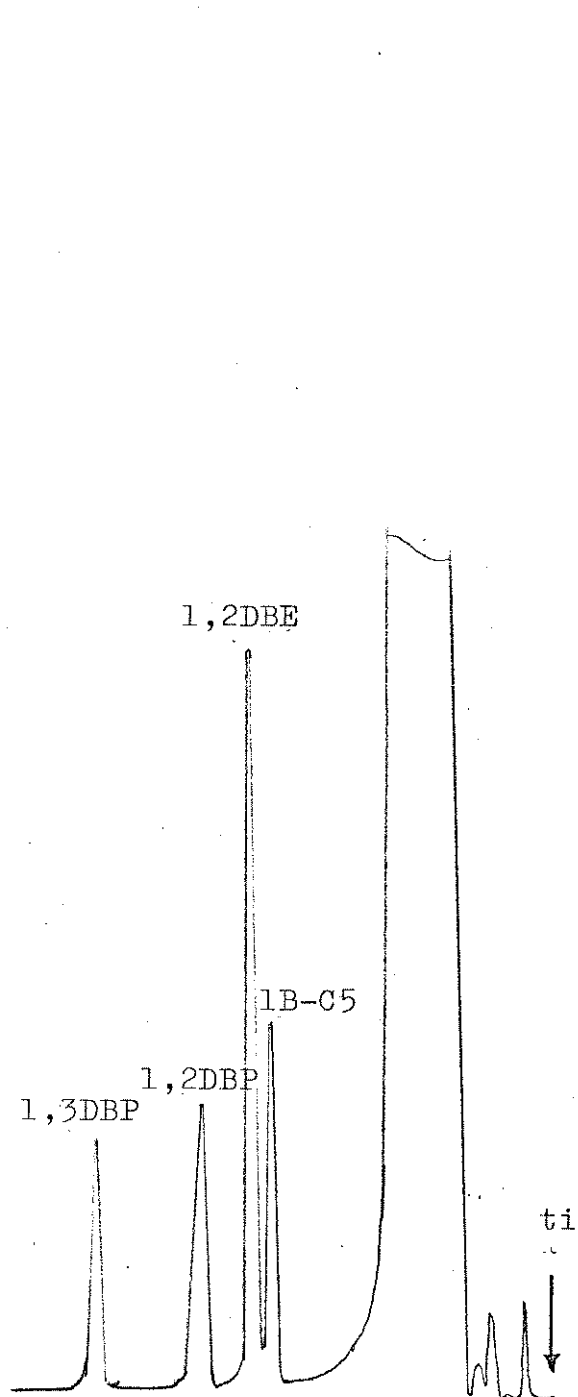


Figura 4.2 - 1,0 uL MH-1

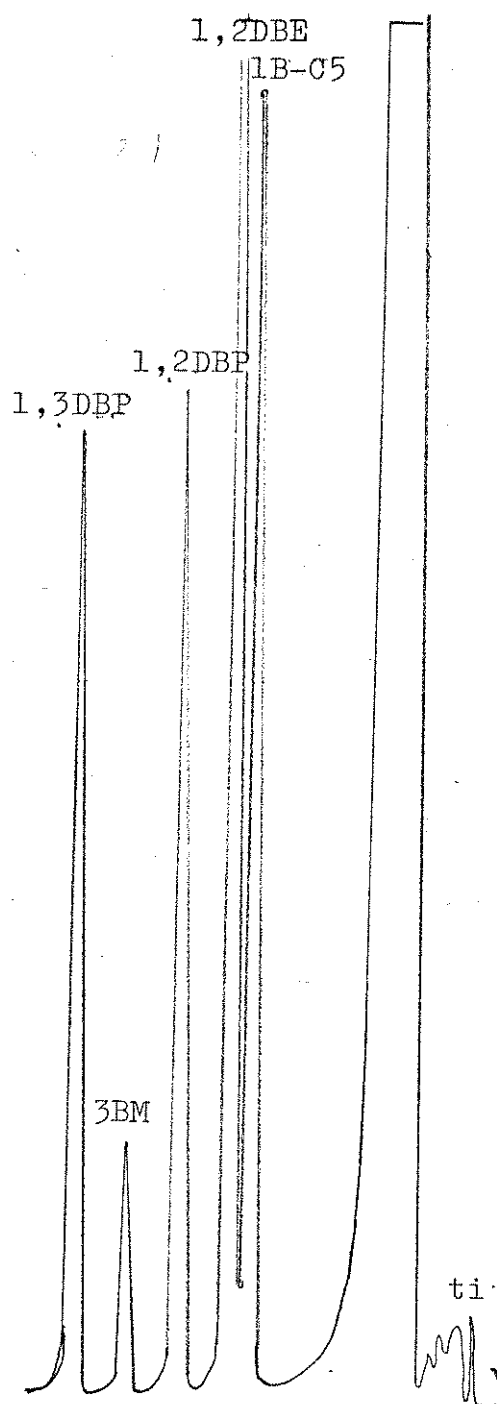


Figura 4.3 - 1,0 uL MH-2

(Coluna : 10% Apiezon L + 2 % KOH/ Chromosorb WHP 100-120 mesh; 1,5 M 2 mm DI; de vidro. Temperaturas: Coluna = 70-130°C, 10°C/min; DIC= 230°C; injetor= 150°C; F = 30 ml/min; Aten = 32×10^{-11} AFE.

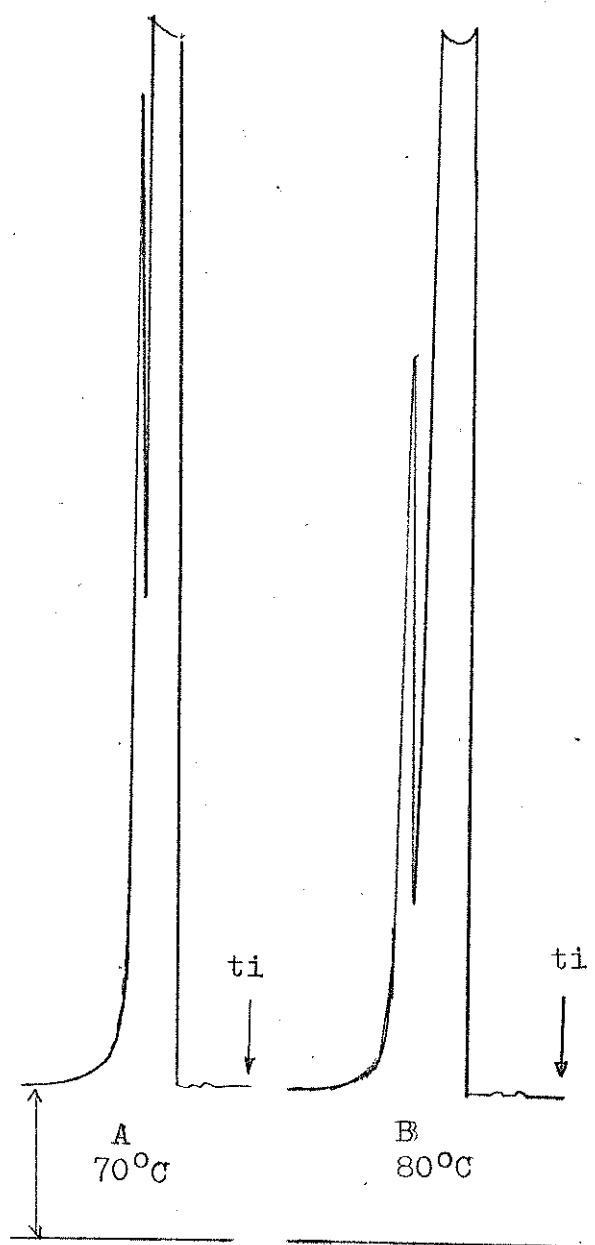


Figura 4.4 - Injeções de 1,0 μL de DBM/CCl_4 , $C = 31,9$ mg/ml , em colunas de 10% Apiezon L + 2% KOH/ Chromosorb WHP 100-120 mesh. A : coluna de 1,5 m; B : coluna de 2,35 m. A e B $F = 30$ ml/min ; $A_{\text{ten}} = 16 \times 10^{-11}$ AFE; velocidade do papel = 1 cm/min .

A inadequação das duas colunas de Apiezon L nos levou a testar outras colunas.

A segunda coluna testada foi a de 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1, Anakrom ABS 80-100 mesh, 1,5 m, 2 mmDI, de vidro silanizado, por que apresentou separações satisfatórias dos perhaletos. Os resultados estão resumidos na figura 4.5 : os picos foram identificados por "spiking". A ordem de eluição é a mesma observada na coluna de Apiezon L; o DBM elui sobre o pico do solvente. Na maior concentração de MH-1, foi possível separação isotermicamente (provavelmente porque esta coluna tem menor carga de FE do que a de Apiezon L e o suporte tem maior granulação). Como as colunas anteriores, esta não possibilitaria análises quantitativa e qualitativa, por causa do DBM e do 1,2 DBE que tem pior resolução do que nas colunas de Apiezon L.

Também testamos uma coluna de polímero poroso, Tenax GC. Após vários testes, o melhor resultado para MH-1 foi obtido nas condições indicadas na figura 4.6, o qual não é bom, porque : (a) não se detecta o DBM, (b) 1,2 DBE e 1B-C5 não são resolvidos e (c) apesar da temperatura de 150°C os tempos de retenção são excessivamente longos e os picos muito largos (o pico do 1,3 DBP tem uma largura a meia altura de cerca de 1 minuto e um tempo de retenção de 13,84 min, por integrador eletrônico).

Duas colunas de fases estacionárias quimicamente ligadas foram testadas: C-18 ligada a Porasil C e Carbowax 400 M ligado a Porasil C. A C-18 revelou-se totalmente insatisfatória, como mostra a figura 4.7, provavelmente por ela ser uma coluna polar⁽³¹⁾. Apesar de termos insistido no estabelecimento de um fluxo ótimo de gás de arraste e temperatura de separação (inclusive programações de temperatura) o melhor resultado é o desta figura. Os resultados obtidos com a de Carbowax 400 M são melhores para o DBM (figura 4,8), porém, com ela não se consegue resolver 3 BM e 1,2 DBP. A figura 4.8 representa as melhores condições de separação da mistura MH-1; os cinco picos foram identificados por "spiking". Como este resultado era o mesmo que se obtinha com a mistura MH-2, injetamos o 3 BM isolado (figura 4,9) e, nas mesmas condições da figura 4.8, constatamos que os tempos de retenção do 1,2 DBP (2,26 min) e do 3 BM (2,35 min) são muito similares nesta coluna.

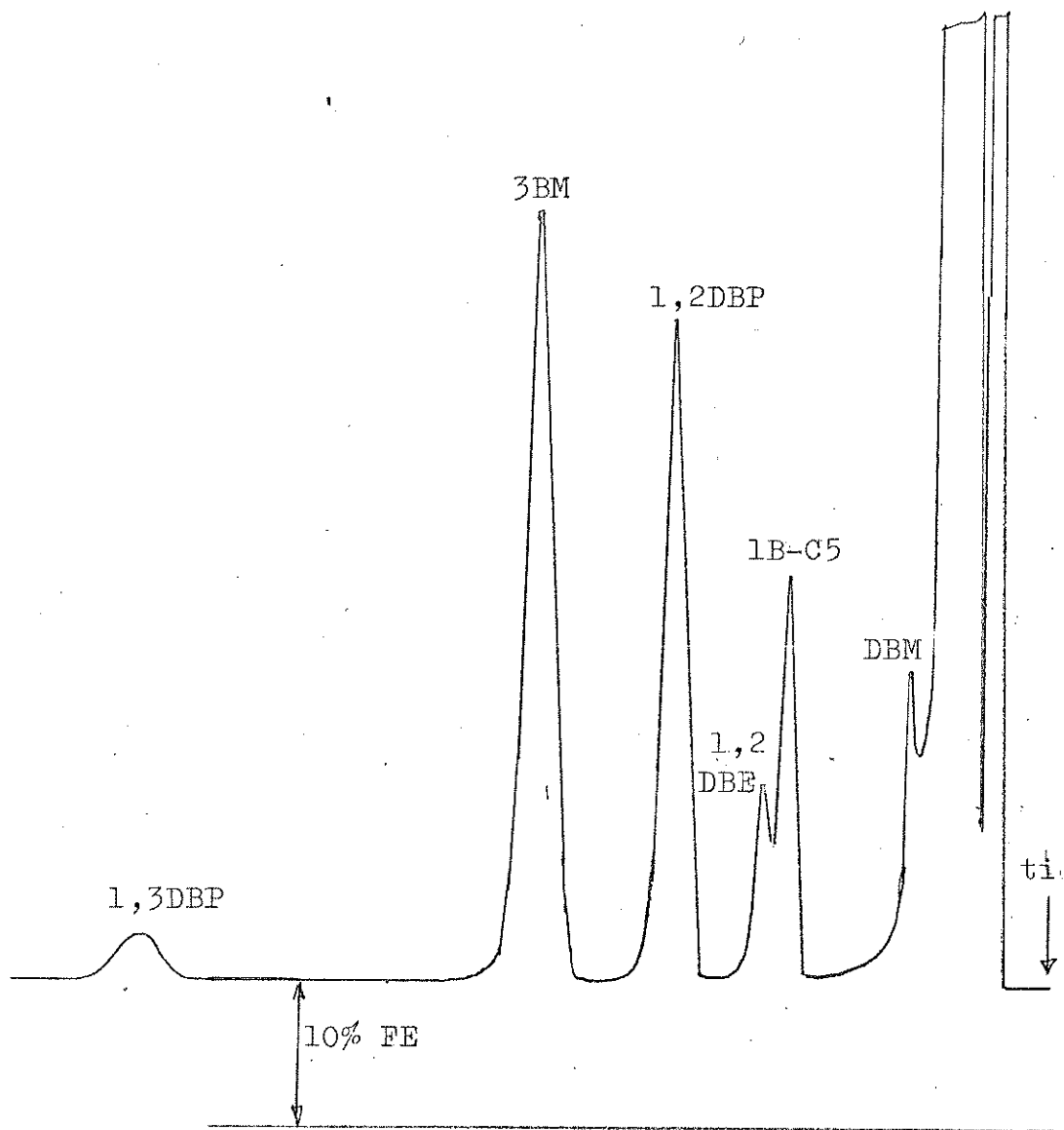


Figura 4.5 - 1,0 μ L de MH-3 (MH-1 + 3BM + 1,2DBP) na coluna 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1/Anakrom ABS 80-100 mesh; 1,5 m; vidro. Temperaturas : Col = 70°C; DIC = 230°C; injetor = 150°C; F = 30 ml/min ; Aten = 8×10^{-10} AFE; veloc papel = 6 cm/min .

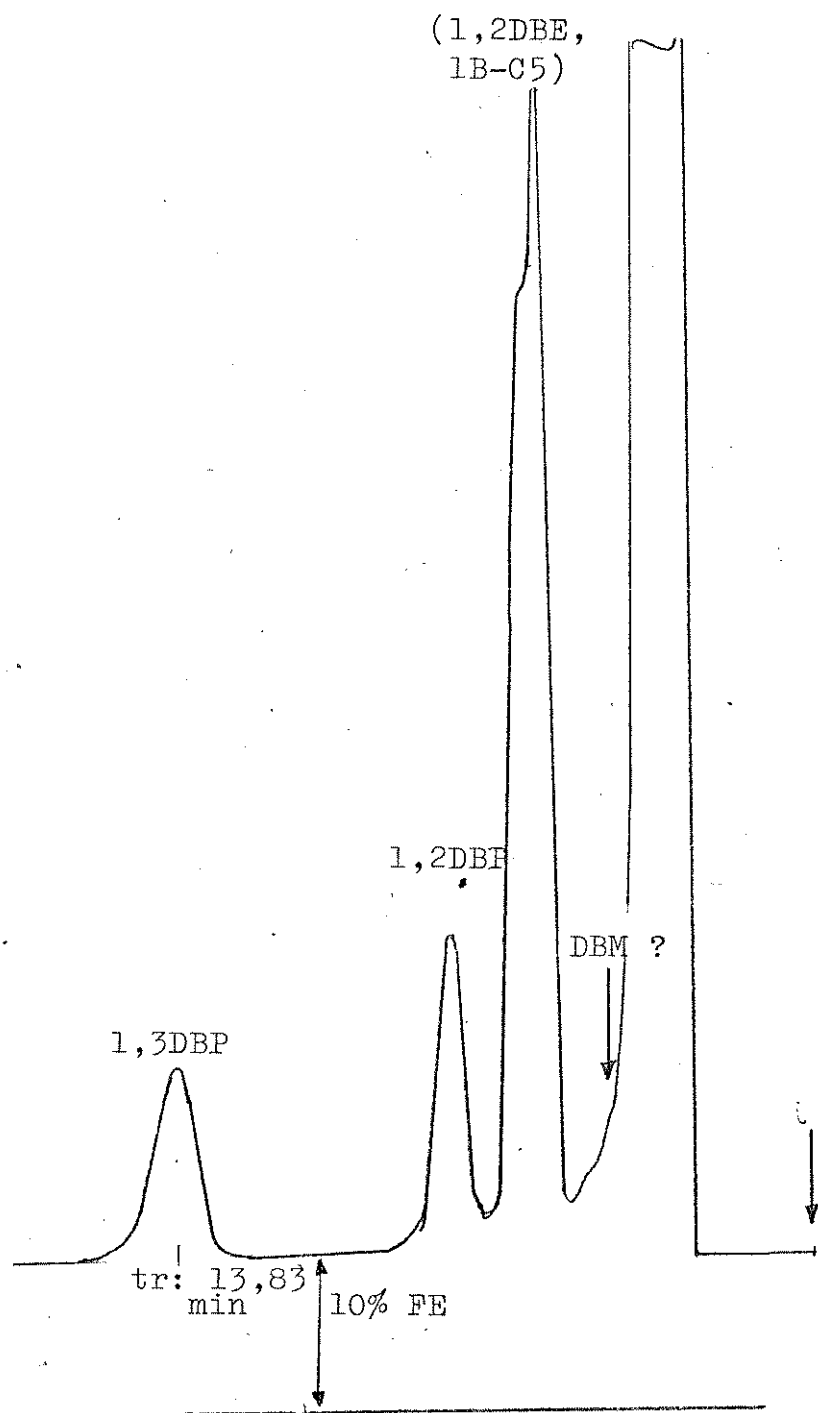


Figura 4.6 - 1,2 uL MH-3 na coluna Tenax GC, 075 m, 2 mmDI, vidro. Temp. da coluna = 150°C. Aten = 8×10^{-11} AFE, veloc papel = 36 cm/h. - demais condições como na figura 4.5.

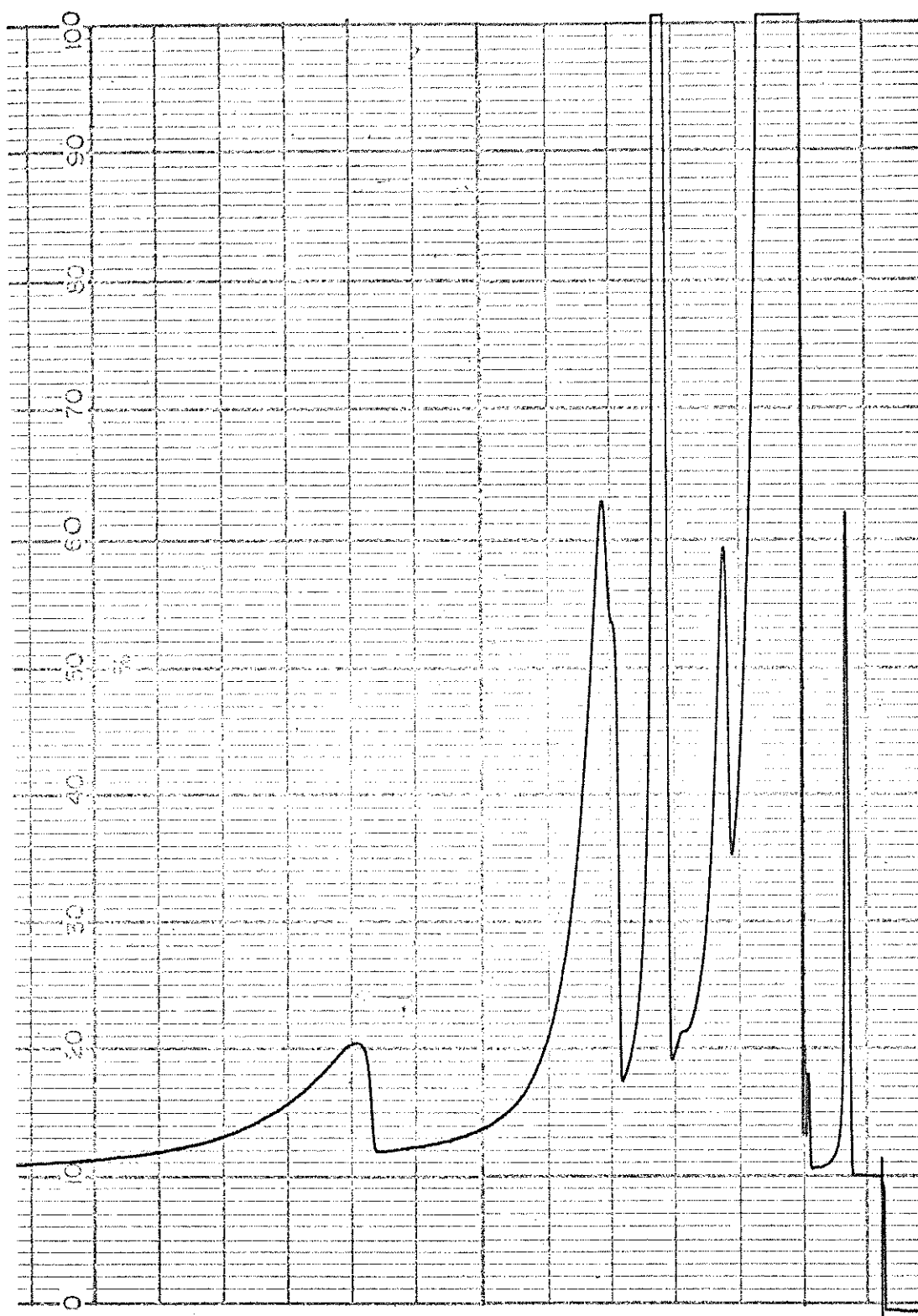


Figura 4.7 - 1,2 uL de MH-3 na coluna C-18 - Porasil C; 1,5 m;
 2 mm DI; vidro silanizado. Temp. da coluna= 120°C.
 F = 30 ml/min; Aten = 8×10^{-11} AFE; veloc Papel= 1cm/min.
 - demais condições como na figura 4.5 -

- 1 : DBM
- 2 : 1B-C5
- 3 : 1,2 DBE
- 4 : 1,2 DBP
- 5 : 1,3 DBP

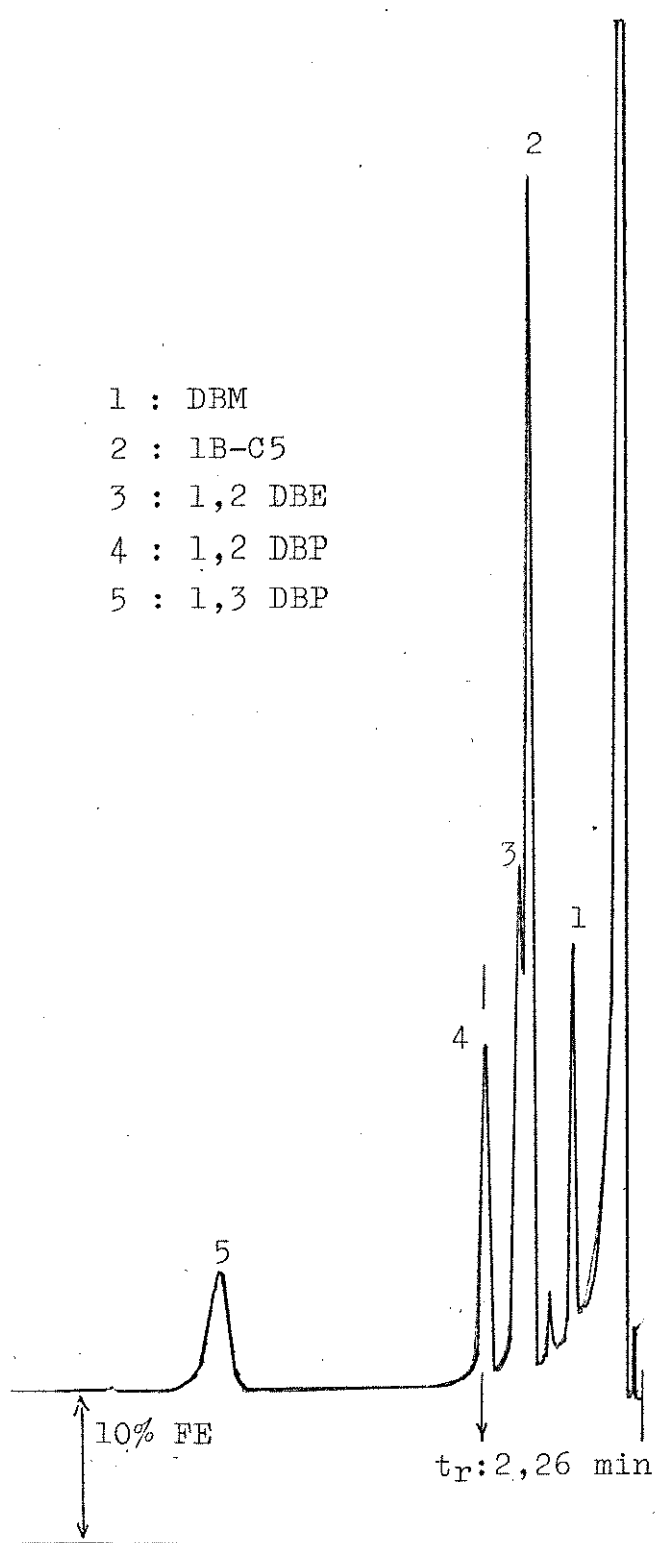


Figura 4.8 - 0,9 μ L MH-2

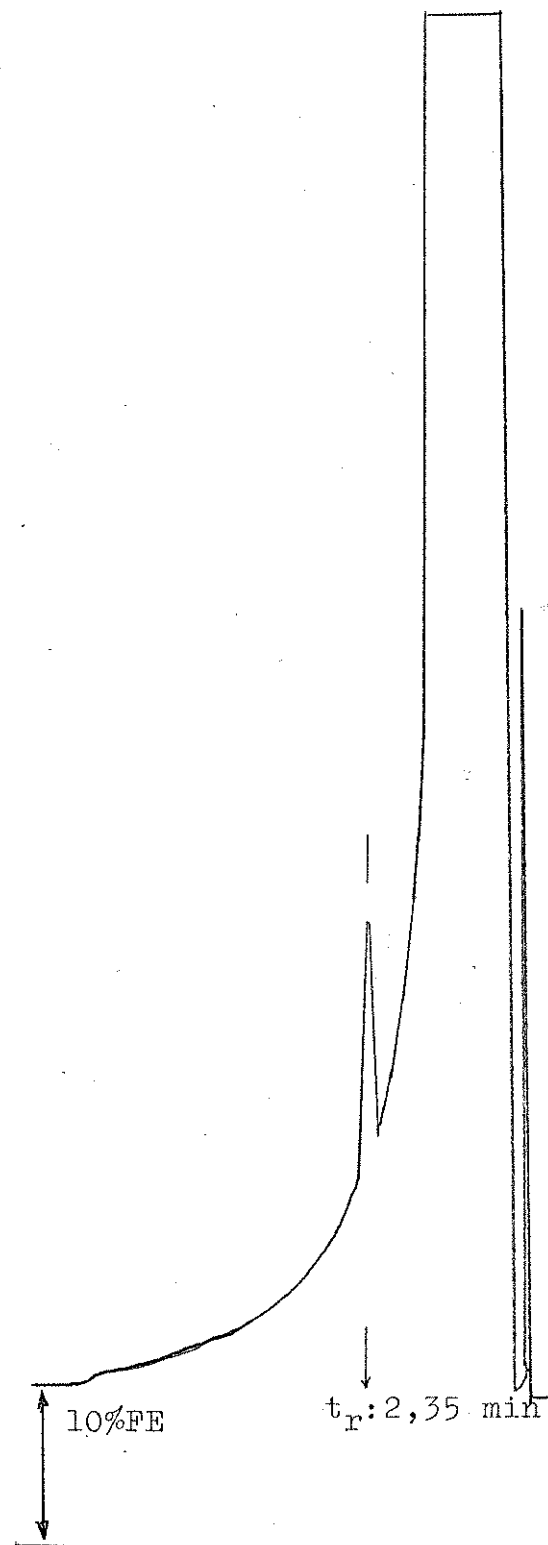


Figura 4.9 - 1,2 μ L 3BM/CCl₄

(Coluna : Carbowax 400 M - Porasil C ; 1,5 m; 2 mm DI; vidro silanizado. Temp. da coluna = 70°C ; F = 30 ml/min. Aten= 32×10^{-11} AFE e 2×10^{-11} AFE, respectivamente, - demais condições como na fig.4.5-

Os resultados com estas cinco colunas indicaram que a Carbowax 400 M-Porasil C pode ser usada para amostras similares às MH-1 e MH-2, desde que 3 BM e 1,2 DBP não estejam presentes juntos, e que a de Apiezon L poderia ser usada se a amostra não contivesse DBM; as demais colunas são insatisfatórias. Com estes dados, a conclusão imediata é que dever-se-ia tentar uma coluna de Carbowax 400 M - Porasil C mais longa e eluição mais rápida do 1,3 DBP, por elevação de temperatura após a eluição do 4º pico, 1,2 DBP. Isto não foi feito porque não dispúnhamos de enchimento para preparar talccoluna.

Uma tentativa com uma coluna de 5% SE-30/Chromosorb WHP, 60-80 mesh, 1,5 m, de vidro, mostrou resultados melhores do que os obtidos com a Carbowax 400 M - Porasil C : o DBM é melhor resolvido, sugerindo boas possibilidades quantitativas, e o 3BM é parcialmente resolvido do 1,2 DBP, permitindo definir os tempos de retenção destes dois compostos. Por isto, fizemos vários testes com a mistura MH-2 e identificamos todos os componentes por "spiking" - os resultados estão na figura 4.10. Como a SE-30 é uma fase estacionária de uso bastante difundido decidimos que a coluna usada era, potencialmente, a mais adequada, e que se poderia resolver o 3 BM e o 1,2 DBP com uma coluna similar mais eficiente. No trabalhos quantitativos pudemos utilizar uma coluna com tais características (5% SE-30 / Chromosorb WHP 100-120 mesh, 2 m, 2 mm DI) que confirmou ser esta uma decisão acertada - vide capítulo 5. Salvo indicação em contrário, a partir daqui, a citação "coluna de 5% SE-30" refere-se à coluna da figura 4.10.

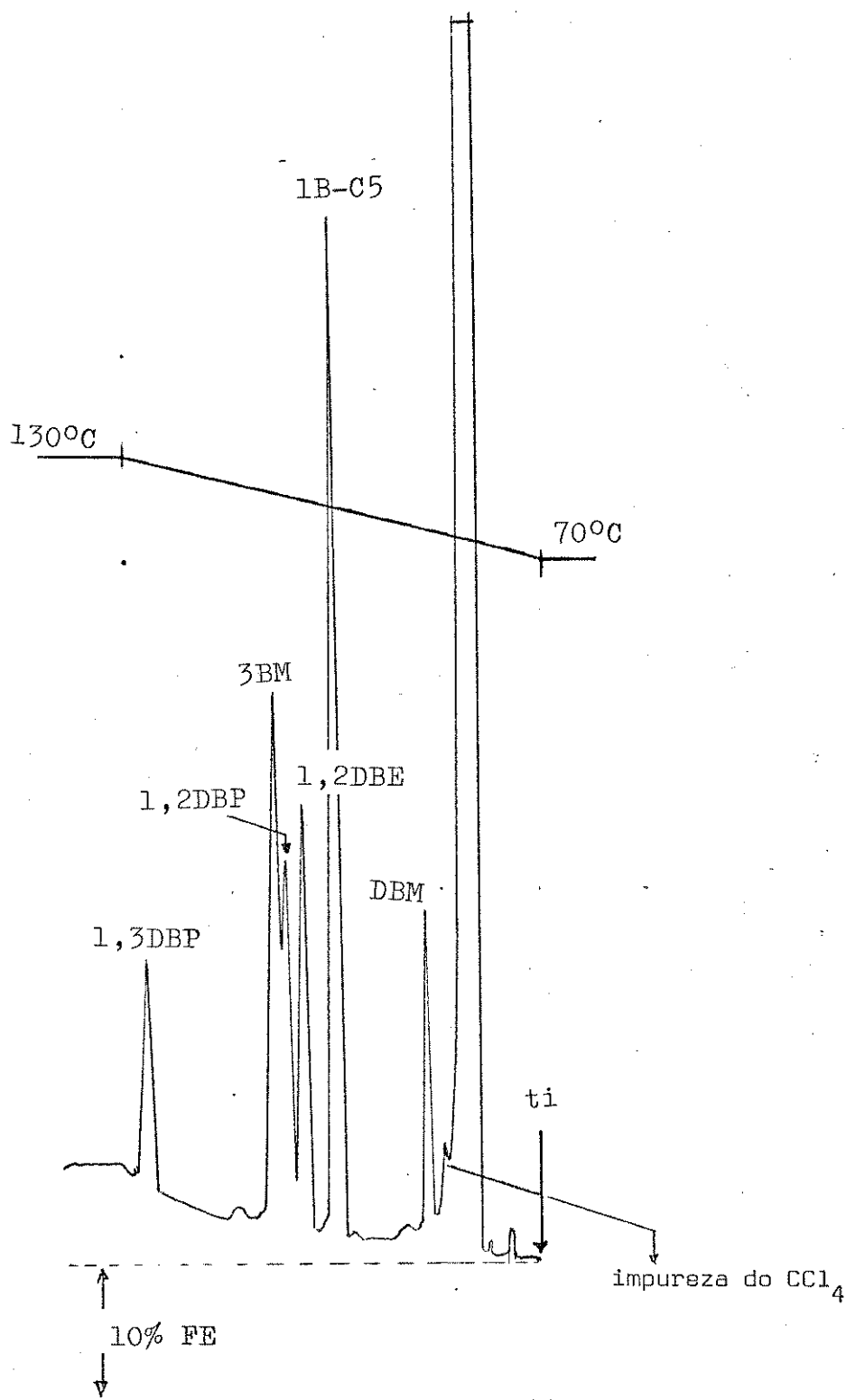


Figura 4.10 - 1,2 μ L MH-2 + 0,2 μ L DBM na coluna 5% SE-30/Chrom-sorb WHP 60-80 mesh,, 1,5 m; 2 mm DI; de vidro.
Temp. col= 70-130°C, 10°C/min. Aten = 64×10^{-11} AFE.
- demais condições como na figura 4.5 -

4.2. Desenvolvimento do método de análise qualitativa

4.2.1. Reprodutibilidade dos Tempos de Retenção, t_R , e da Retenção Relativa, RR.

Como tempos de retenção são muito dependentes da estabilidade (ou da reprodutibilidade) das temperaturas do forno da coluna - segundo Kaiser⁽¹⁵⁾ 1% de desvio dos t_R requer que a temperatura da coluna seja reprodutível em $\pm 0,1^\circ\text{C}$ - e como os nossos melhores resultados com a coluna de 5% SE-30 foram obtidos com programação de temperatura, fizemos vários testes de reprodutibilidade dos t_R , nas mesmas condições da figura 4.10. Os t_R foram obtidos com um integrador eletrônico CG-100, que deve ser acionado manualmente; por isto, procuramos manter regularidade na operação de injeção e no tempo decorrido entre esta ter sido feita e o registrador, o programador de temperatura e o integrador serem acionados. Consequentemente, os desvios observados refletem as irregularidades destas operações, mais as flutuações de temperatura do forno, que dificilmente poderiam ser de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, dadas as características do equipamento (o mesmo citado no capítulo 2) e o fato de termos operado com temperatura programada. Os resultados de seis injeções da mistura MH-2 estão na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Reprodutibilidade dos Tempos de Retenção dos componentes de MH-3^(a)

DBM	BC5	DBE	DBP	3BM	DBP
1.83	3.15	3.61	3.87	4.02	5.88
2.23	3.43	3.84	4.09 ^(b)		5.97
1.89	3.20	3.66	3.92		5.91
2.00	3.26	3.70	3.95		5.89
2.11	3.52	3.93	4.24	4.42	6.26
2.04	3.35	3.77	4.03	4.20	5.97
7.00	4.00	3.00	-	-	2.00 EDPR (%)

(a) Coluna 5% SE-30/Chrom. WHP 60-80 mesh, 1,5 m
2 mm DI; Temp. da Coluna = 70-130°C, 10°C/min.
Temp. injetor = 180°C; temp. detector = 230°C;
fluxo = 30 ml/min; veloc papel = 1 cm/min

(b) Picos não resolvidos.

Estes dados indicam melhores reprodutibilidades dos maiores tempos de retenção, que poderia ser o resultado de falta de reprodutibilidade da temperatura inicial: além disto, em metade dos cromatogramas o 3 BM não foi resolvido do 1,2 DBP. Por isto, repetimos os experimentos, acrescentando-se nC-10 a MH-3, para calcular os tempos de retenção relativamente a um padrão estranho à amostra. Para estes novos testes usamos as mesmas temperaturas inicial e final, e velocidades de aquecimento de 8°C/min e 10°C/min - velocidades superiores e inferiores não foram usadas, porque experimentos anteriores haviam demonstrado que elas seriam totalmente inadequadas. A figura 4.11 é um dos cromatogramas obtidos para MH-2 + nC-10 com aquecimento de 8°C/min ela mostra que o nC-10 não é resolvido do 1,3 DBP, embora seus

t_R possam ser medidos, o mesmo ocorrendo entre 3 BM e 1,2 DBP. Este cromatograma não difere substancialmente dos que foram obtidos com $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

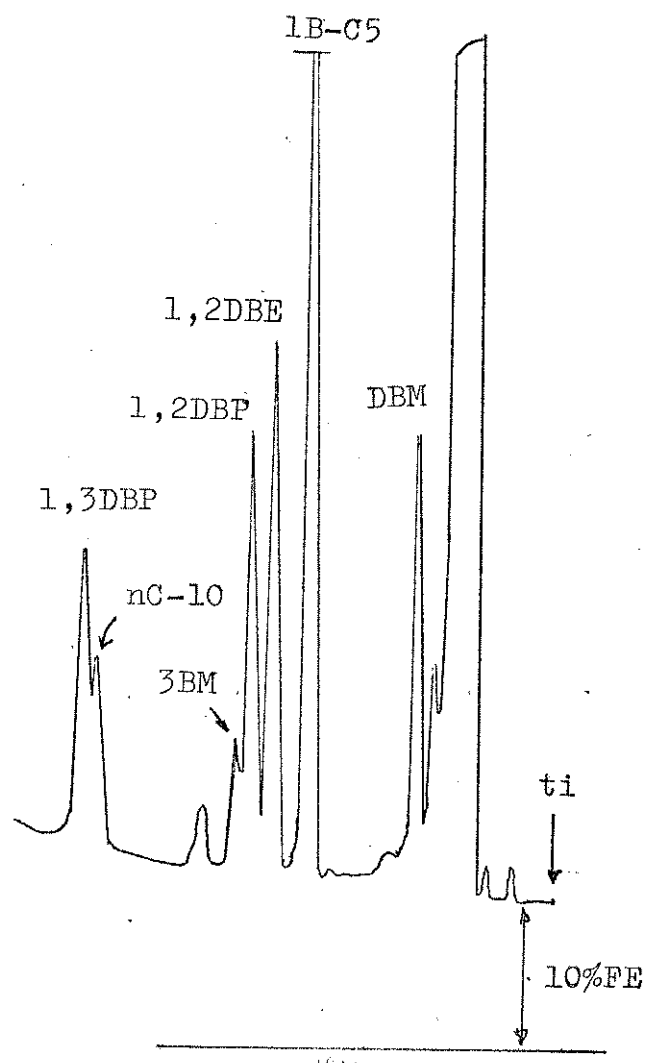


Figura 4.11 - 0,6 μL MH-3 + 0,6 μL 0,137 mg/ml nC-10, na coluna 5% SE-30. Temp. col = $70-130^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Aten = 32×10^{-11} AFE. - demais condições como fig. 4.5.

Nas tabelas 4.4 e 4.5 estão , respectivamente, os tempos de retenção e as retenções relativas, obtidas a 8°C/min e 10°C/min.

Tabela 4.4 - Reprodutibilidade dos t_R em MH-3 + nC-10

Tempos de Retenção(min) A = a 8°C/min ; B = a 10°C/min													
DBM		1B-C5		1,2 OBE		1,2 DBP		3BM		nC10		1,3 DBP	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
2.06	2.01	3.42	3.25	3.89	3.66	4.16	3.91	4.36	4.07	6.21	5.61	6.39	5.79
1.99	1.91	3.36	3.20	3.84	3.65	4.12	3.90	4.31	4.07	6.17	5.69	6.35	5.86
1.97	1.95	3.36	3.24	3.83	3.67	4.12	3.93	4.31	4.10	6.17	5.70	6.34	5.88
1.99	2.04	3.36	3.27	3.84	3.67	4.12	3.92	4.30	4.07	6.15	5.62	6.32	5.80
2.00	3.00	1.00	1.00	1.00	0.30	0.50	0.30	1.00	0.40	0.50	1.00	0.50	1.00

(a) Demais condições na figura 4.11

Tabela 4.5 - Reprodutibilidade das $RR^{(a)}$ em MH-3 + nC-10

Retenções Relativas (RR) A = a 8°C/min ; B = a 10°C/min

DBM		1-BC5		1,2 OBE		1,2 DBP		3BM		1,3 DBP	
0.33	0.36	0.55	0.58	0.63	0.65	0.67	0.70	0.70	0.73	1.03	1.03
0.32	0.34	0.54	0.56	0.62	0.64	0.67	0.69	0.70	0.72	1.03	1.03
0.32	0.34	0.54	0.57	0.62	0.64	0.67	0.69	0.70	0.72	1.03	1.03
0.32	0.36	0.54	0.58	0.62	0.65	0.67	0.70	0.70	0.72	1.03	1.03
1.00	3.00	1.00	2.00	1.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	0.00

(a) Relativos ao nC-10

(b) Demais condições na figura 4.11

Os resultados da tabela 4.5 indicam boas reprodutibilidades e, contrariamente, aos das RR da tabela 4.3, sugerem que o 3 BM é resolvido do 1,2 DBP, mesmo com velocidade de aquecimento de 10°C/min. A única mudança de procedimento existente entre os correspondentes experimentos foi que para levantar os dados da tabela 4.5, após terminada cada corrida, abríamos totalmente a porta do forno do cromatógrafo e ajustávamos a sua temperatura para 25°C; após atingida esta temperatura, a porta era fechada e a temperatura ajustada para 70°C; alcançado este valor, esperávamos 2 minutos antes de injetar a amostra. Para os dados da tabela 4.3 o procedimento não foi tão rigoroso. Adotamos o procedimento descrito para todos os trabalhos posteriores.

4.3 - Estudo da Eficiência da Coluna de 5% SE-30

Na tentativa de melhorar as resoluções dos pares 3BM-1,2DBP e nC-10 - 1,3 DBP, estudamos a variação da eficiência da coluna de 5% SE-30, nas duas velocidades de aquecimento: 8°C/min e 10°C/min, em função do fluxo. Nas duas velocidades de aquecimento, injetamos a mistura MH-3 + nC-10, com fluxo de nitrogênio, medido na saída da coluna cromatográfica, que variou entre 11 ml/min e 46 ml/min. Pela sua boa resolução selecionamos o pico do 1B-C5 para medida da largura - a figura 4.12 é um dos cromatogramas obtidos, o pico do 1B-C5 é mais largo porque alterávamos a velocidade do papel no registrador, para termos uma largura mensurável com desvio compatível ao de 1%, que foi adotado para os cálculos de RR. As duas curvas de Altura Equivalente a um Prato Teórico, H, versus o fluxo do N₂, F, para o 1B-C5 estão na figura 4.13. Contrariamente ao esperado, isto é, um H_{min} em torno do fluxo de 30 ml/min, que é recomendado pelos fabricantes do cromatógrafo, parece existir uma tendência quase linear de diminuição de H com o fluxo. Como este resultado não é usual - vide Grob, p.73 ⁽¹⁵⁾ - verificamos qual o comportamento de H para todos os picos resolvidos, isto é, os picos de números 1, 2, 3, 5 e 6 (o pico 4, em todos os cromatogramas, é o de 3 BM + 1,2 DBP). Como só havíamos alterado a velocidade do papel para o 1B-C5, os demais picos são

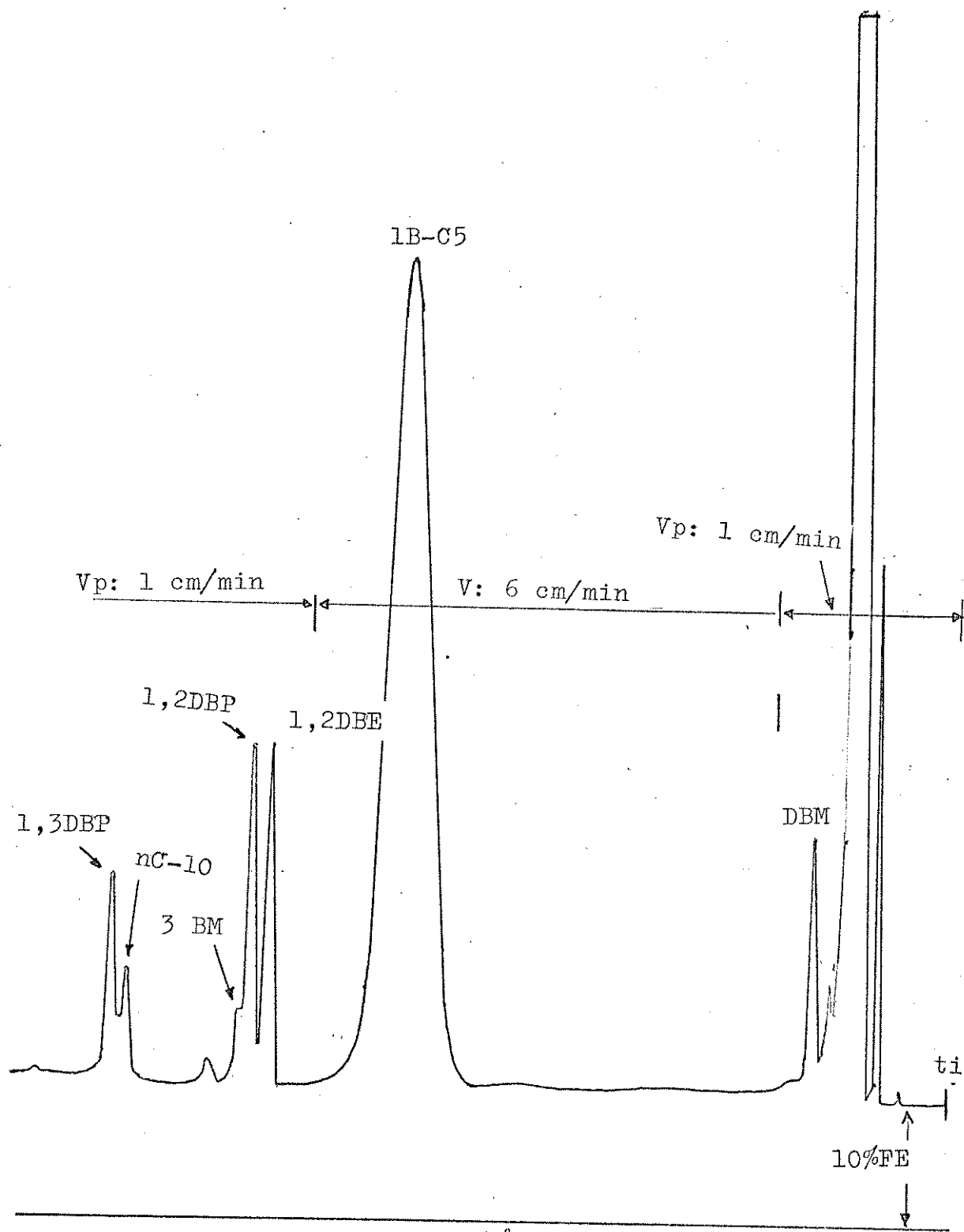


Figura 4.12 - 0,6 μL MH-2 + 0,6 μL 0,137 mg/ml nC-10 para cálculo de H X FN₂. Coluna 5% SE-30. Temp. col = 70-130°C , 8°C/min. F = 24 ml/min . Aten = 32×10^{-11} AFE. - demais condições como na figura 4.5 -

excessivamente estreitos para se poder medir suas larguras, por isto calculamos um "H" de forma não usual, utilizando as áreas integradas eletronicamente, que têm dimensão de microvolts, assim, obtivemos as larguras a meia altura, W.5, por :

$$W.5 = \frac{\text{área}}{\text{altura}} \times \frac{\mu V}{\text{mm}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

e, como o número de pratos teóricos , N, é:

$$N = 5,54 \times \left(\frac{t_R}{W.5} \right)^2 \quad \text{Eq. 4.2}$$

e $H = L/N$, L = comprimento da coluna em milímetros; usando t_R em segundos, obtivemos os "H" com dimensão de $\mu V^2 s^{-2} mm^{-1}$. Obviamente, isto invalida o estabelecimento da eficiência do sistema cromatográfico de forma a se poder compará-lo com as eficiências como usualmente são expressas, que têm a dimensão de milímetros. Contudo, pudemos comparar as tendências de "H" X F_{N2} de todos os picos resolvidos. Esta comparação revelou que todos os compostos se comportam como o 1B-C5, isto é, que não existe um H_{min} na faixa de fluxos utilizada.

A nossa conclusão foi a de que o conjunto de características da coluna usada : FE não seletiva, 5% de FE, partículas grandes - 60-80 mesh - para um diâmetro interno pequeno (2 mm) e um comprimento (1,5 m) típico de colunas empacotadas quando se usa suporte de partículas menores (80-100 e 100-120 mesh) implica num H_{min} para fluxos inferiores a 10 ml/min, que não devem ser utilizados num DIC. Esta conclusão relativa à eficiência da coluna foi comprovada, como já foi citado na secção 4.1, quando nos trabalhos quantitativos usamos uma coluna de 5% SE-30 mais longa e com partículas menores, com a qual conseguimos resolução na linha de base entre 3 BM e 1,2 DBP.

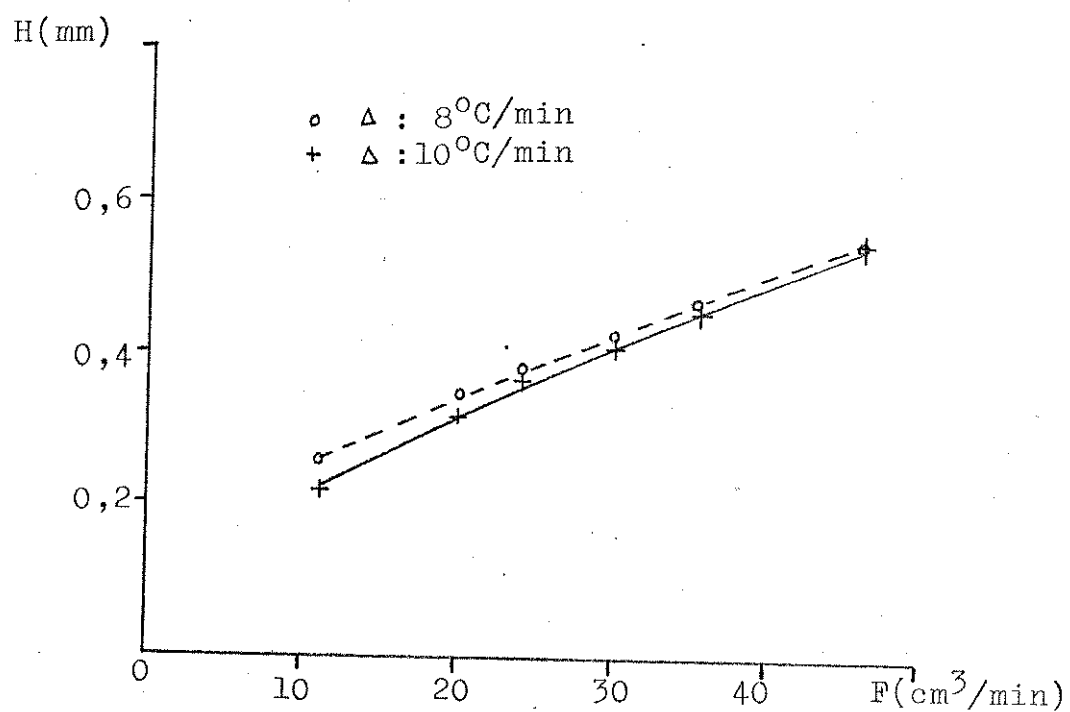


Figura 4.13 - Variação de AETP com o fluxo de gás de arraste na coluna 5% SE-30, sob duas velocidades de programação de temperatura.

4.4 - Estudo de Tendência dos Parâmetros de Retenção na coluna de 5% SE-30

O objetivo com estes experimentos foi o de procurar correlações entre parâmetros de retenção e propriedades dos compostos, para estabelecer critérios de análise qualitativa. Por isso, preparamos uma mistura de 8 dos bromados hidrogenados disponíveis, que foi denominada MH-4; seus componentes são, na ordem de eluição constatada, bromoetano (BET), 1-bromopropano (1 BP), DBM, 1B-C5, 1,2 DBE, 1,2 DBP, 3 BM, nC-10 e 1,3 DBP. Um resultado típico obtido com esta mistura está na figura 4.14; os picos de números 1 a 8 são dos compostos bromados, o pico do nC-10 é o penúltimo (parcialmente sobreposto ao do 1,3 DBP). A mistura MH-4 foi injetada seis vezes, nas mesmas condições da figura 4.14, obtendo-se no integrador eletrônico os tempos de retenção. A partir destes foram calculados os parâmetros derivados, Retenção Relativa ao nC-10 (RR), $\log t_R$ e $\log RR$. Os estudos das tendências foram feitos procurando correlações entre estes parâmetros e propriedades dos compostos.

A composição de MH-4 sugeria três conjuntos típicos de compostos, os bromados normais, $nBr-C_x$, representados por BET, 1 BP e 1B-C5, os dibromados terminais, $Br(CH_2)_nBr$, DBM, 1,2DBE, e 1,3 DBP, e os bromados derivados do propano, Br_x-C_3 , 3 BM, 1,2 DBP e 1,3 DBP. Os dados para estes três conjuntos estão na tabela 4.6. Na tabela 4.7 estão relacionadas as EDPR para os parâmetros usados, ela demonstra que, apesar de termos usado uma sistemática bastante rigorosa para injetar e acionar o programador de temperatura, o registrador e o integrador, só conseguimos boas reprodutibilidades dos t_R a partir do 1B-C5, isto é, depois da temperatura da coluna atingir cerca de 100°C. Em razão disto calculamos os valores médios dos quatro parâmetros, que estão na tabela 4.8. Admitindo que eles se enquadram no erro experimental, estes valores médios foram usados na tentativa de identificar tendências para os três conjuntos de compostos. Processamos os dados por Regressão Linear, analisando o valor do Coeficiente de Correlação, r^2 , para decidir se o comportamento era linear; os resultados demonstram que os valores de r^2 para os vários casos variam bastante, o que tornou difícil a decisão

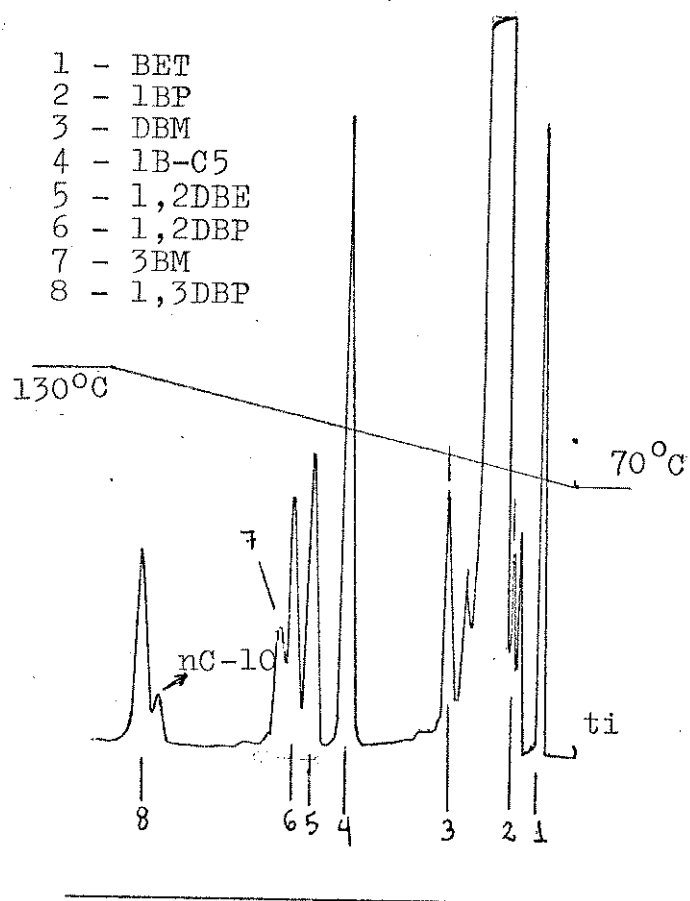


Figura 4.14 - 1,2 uL de MH-4 na coluna 5% SE-30.
 F = 30 ml/min. DIC = 230°C; inje-
 tor = 150°C. Veloc papel= 1 cm/min.

Tabela 4.6 - Dados de Retenção obtidos a partir de cromatogramas da mistura MH-4

	BET	1BP	DEM	BC5	DBE	DBP	3BM	DBP
PE:	38.4	71.	97.	129.6	131.4	140.	149.5	167.3
t _R	0.700	1.110	1.950	3.250	3.700	3.950	4.130	5.900
logt _R	-0.155	0.045	0.290	0.512	0.568	0.597	0.616	0.771
RR	0.123	0.195	0.343	0.571	0.650	0.694	0.726	1.037
logRR	-0.910	-0.710	-0.465	-0.243	-0.187	-0.159	-0.139	0.016
	0.690	1.100	1.930	3.220	3.670	3.920	4.100	5.890
	-0.161	0.041	0.286	0.508	0.565	0.593	0.613	0.770
	0.121	0.194	0.340	0.567	0.646	0.690	0.722	1.037
	-0.915	-0.713	-0.469	-0.246	-0.190	-0.161	-0.142	0.016
	0.670	1.050	1.870	3.190	3.650	3.910	4.090	5.890
	-0.174	0.021	0.272	0.504	0.562	0.592	0.612	0.770
	0.118	0.185	0.329	0.562	0.643	0.688	0.720	1.037
	-0.928	-0.733	-0.483	-0.251	-0.192	-0.162	-0.143	0.016
	0.680	1.070	1.900	3.220	3.680	3.930	4.110	5.920
	-0.167	0.029	0.279	0.508	0.566	0.594	0.614	0.772
	0.119	0.187	0.333	0.564	0.644	0.688	0.720	1.037
	-0.924	-0.727	-0.478	-0.249	-0.191	-0.162	-0.143	0.016
	0.660	1.030	1.850	3.150	3.600	3.860	4.040	5.840
	-0.180	0.013	0.267	0.498	0.556	0.587	0.606	0.766
	0.117	0.183	0.329	0.560	0.639	0.686	0.718	1.037
	-0.931	-0.738	-0.483	-0.252	-0.194	-0.164	-0.144	0.016
	0.650	1.020	1.820	3.120	3.570	3.830	4.020	5.820
	-0.187	0.009	0.260	0.494	0.553	0.583	0.604	0.765
	0.116	0.181	0.324	0.555	0.635	0.681	0.715	1.036
	-0.937	-0.741	-0.490	-0.256	-0.197	-0.167	-0.146	0.015

Tabela 4.7 - Desvios Padrão Relativos Percentuais dos Parâmetros de Retenção de MH-4.

	BET	1BP	DBM	BC5	DBE	DBP	3BM	DBP	α C10
PE(°C)	38.4	71.	97.	129.6	131.4	140.	149.5	167.3	
tR	2.8	3.5	2.6	1.5	1.4	1.2	1.	0.7	0.6
RR	2.2	3.1	2.2	0.99	0.82	0.63	0.52	0.037	
log tR	7.	6.	4.	1.3	1.1	0.9	0.7	0.4	
log RR	1.1	1.8	1.97	1.84	1.8	1.7	1.6	2.6	

Tabela 4.8 - Valores Médios dos Parâmetros de Retenção da tabela 4.7.

	BET	1BP	DBM	BC5	DBE	DBP	3BM	DBP
PE(°C)	38.4	71.	97.	129.6	131.4	140.	149.5	167.3
tR	0.675	1.063	1.887	3.192	3.645	3.9	4.082	5.877
RR	0.119	0.188	0.333	0.563	0.643	0.688	0.72	1.037
log tR (a)	(a)	(a)	(a)	0.504	0.562	0.591	0.611	0.769
log RR (a)	(a)	(a)	(a)	-0.249	-0.192	-0.162	-0.143	0.016

(a) Desvios excessivos - média sem significado.

Tabela 4.9 - Coeficientes de Correlação
de Relações de Retenção.

Linearidade Procurada	CONJUNTO DA MISTURA MH-2		
	m Br-C _x	Br(CH ₂) _n Br	Br _x -C ₃
t _R x PE	0.9766	0.9984	0.9899
log RR x PE	0.9766	0.9984	0.9898
log t _R x PE	0.9975	0.9950	0.9989
log RR x PE	0.9975	0.9950	0.9989
t _R x NC	0.9820	0.9976	
RR x NC	0.9820	0.9976	
log t _R x NC	0.9980	0.9960	
log RR x NC	0.9990	0.9960	

de quando um deles significava uma correlação compatível com as condições experimentais. Por isto, selecionamos alguns valores típicos de r^2 da tabela 4.9 e plotamos as correspondentes curvas (figuras 4.15 a 4.19), que fornecem uma visão global do significado de r^2 relativamente à linearidade da relação estudada. Estas figuras indicam que o menor valor aceitável para o r^2 está em torno de 0,9990, que é o caso da figura 4.19, em que a correspondente equação da reta ($\log RR = 2,269 NC - 1,389$) reproduz os $\log RR$ experimentais com 1% a 2% de desvio, o que está coerente com os desvios experimentais descritos na tabela 4.7. Portanto, de todas as correlações lineares tentadas, só é válida $\log RR$ X NC para os bromados normais de C2 a C5.

Os formatos das curvas t_R X PE e t_R X NC para os bromados normais nos levou à aplicação de Regressão Exponencial (equação geral $y = ab^x$) para ambas. Para os valores de t_R e NC determinamos a equação exponencial :

$$t_R = (0,231) (1,686)^{NC} \quad \text{Eq. 4.3}$$

com coeficiente de correlação $R = 0,999$. Esta equação reproduz, com 1 a 2 % de desvio os t_R de compostos, portanto, sugere que relações deste tipo podem ser usadas complementarmente às interpolações feitas com a equação de $\log RR$ X NC para os $nBr-C_x$.

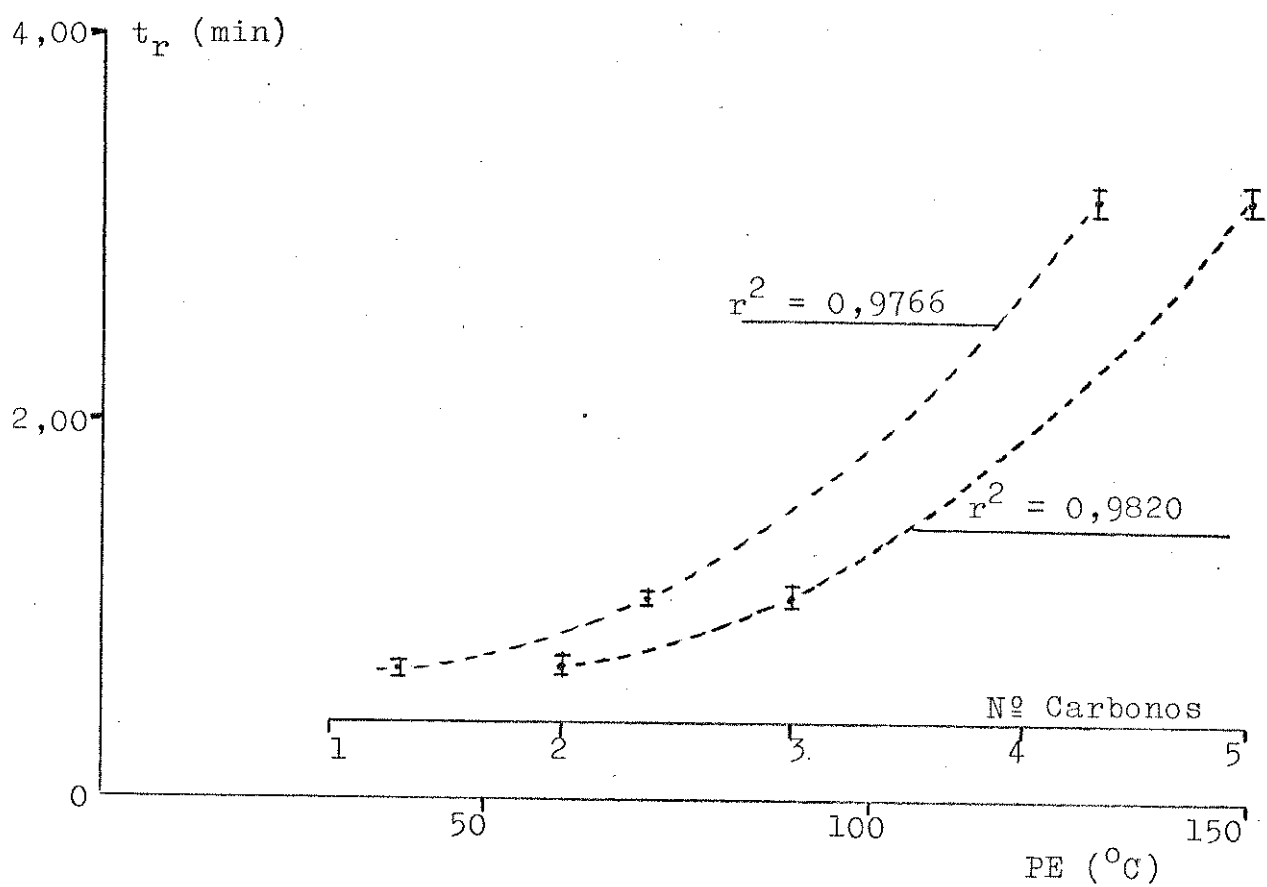


Figura 4.15 - Significado de $r^2 = 0,9766$ e $0,9820$ para t_R X PE e t_R X NC dos $n\text{Br-C}_x$.

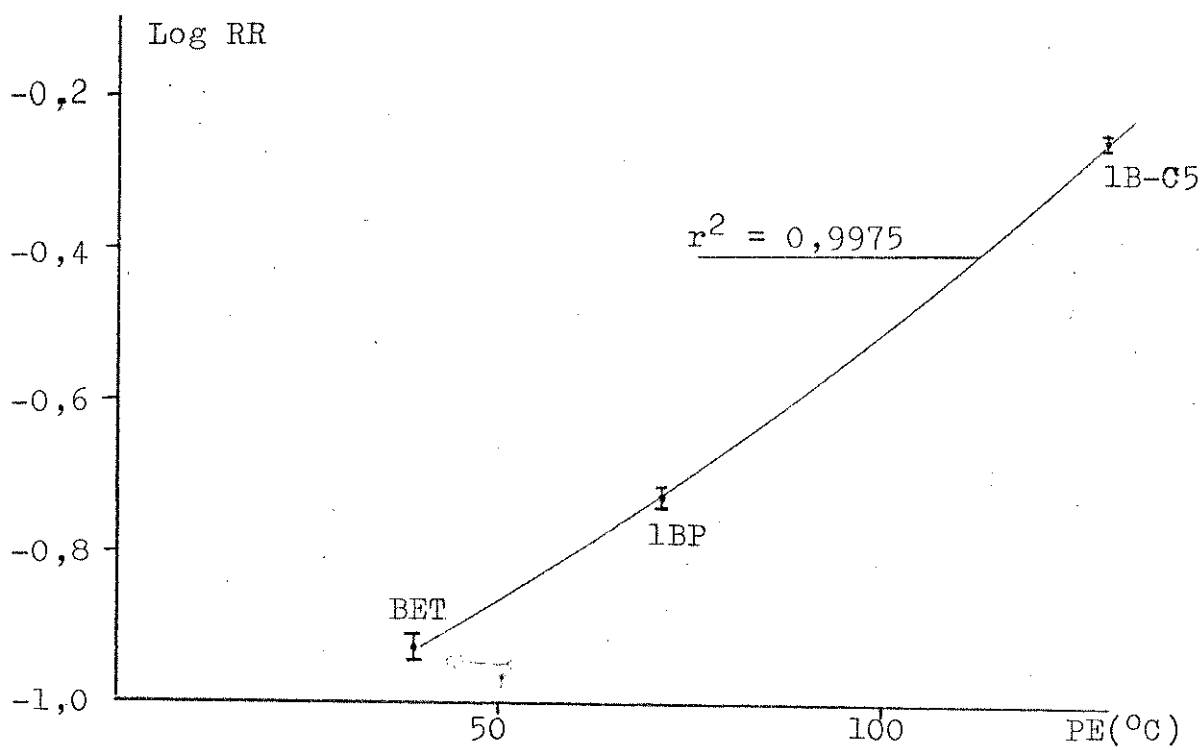


Figura 4.16 - Significado de $r^2 = 0,9975$ para log RR X PE para os n Br-C_x.

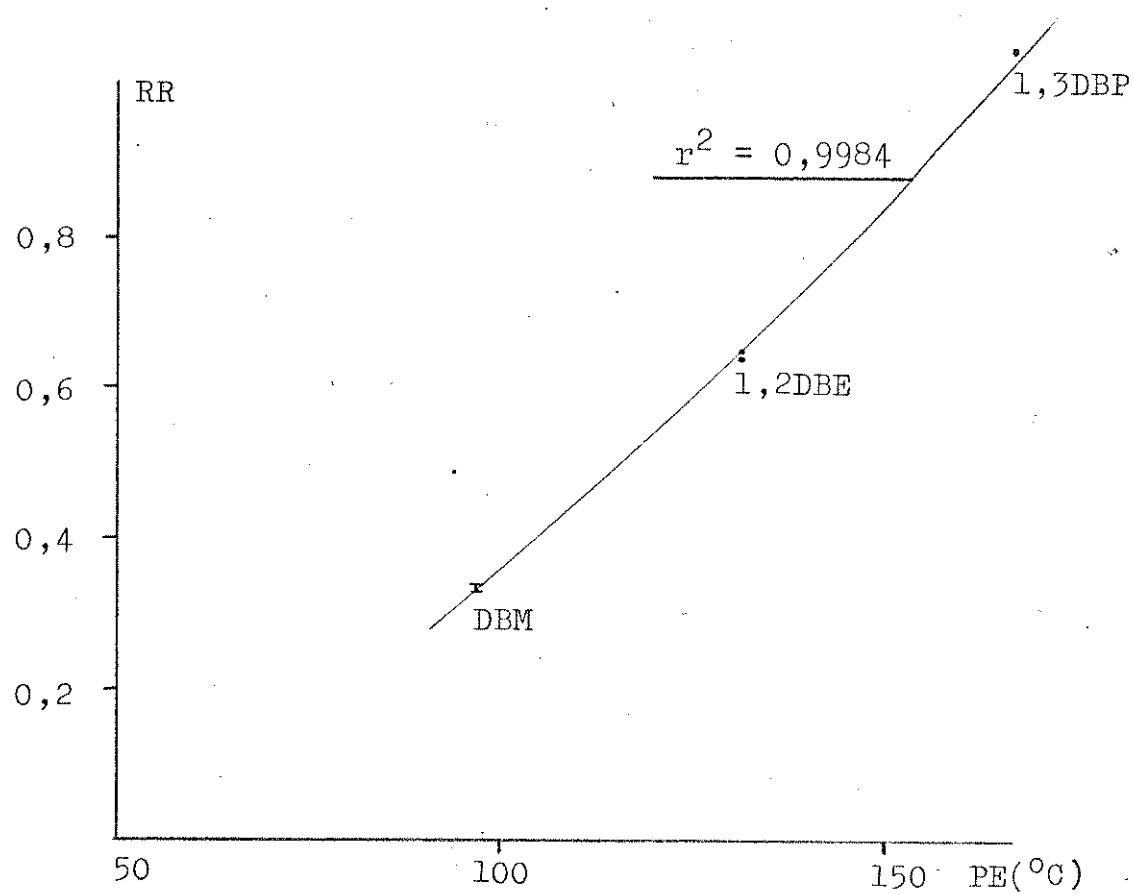


Figura 4.17 - Significado de $r^2 = 0,9984$ para RR X PE para os $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$.

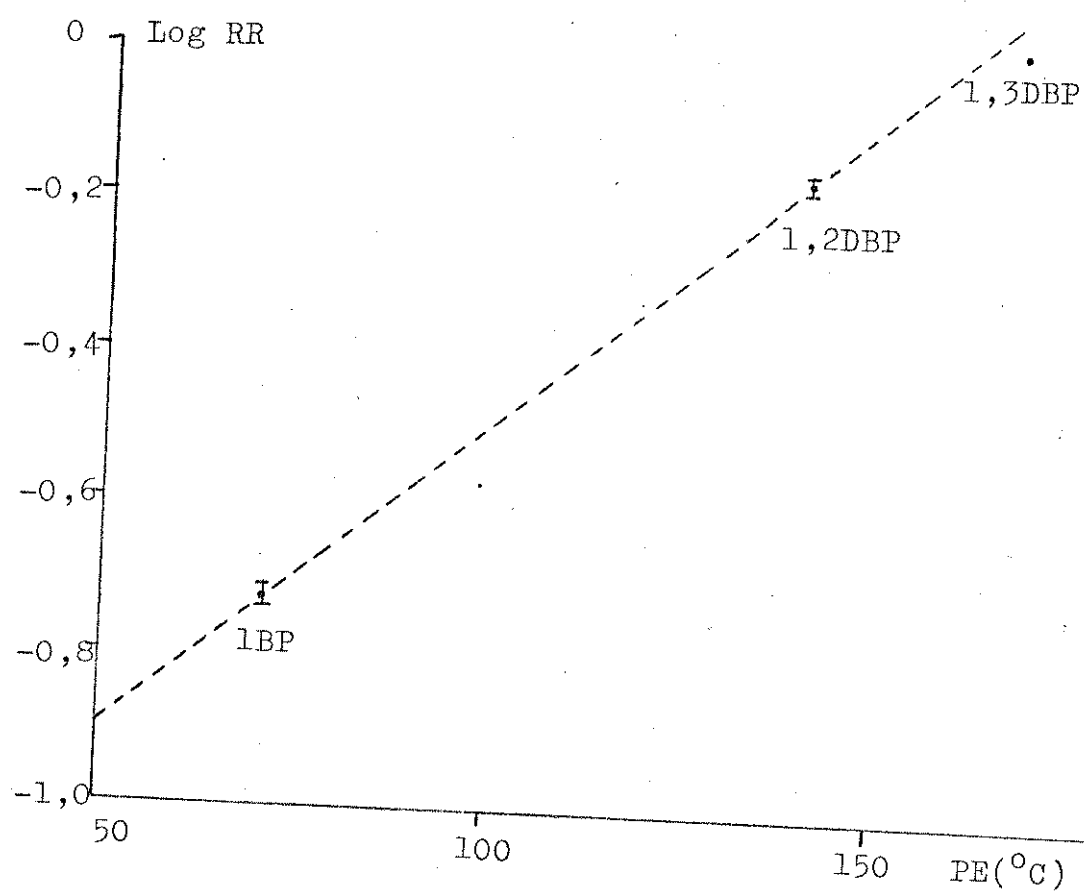


Figura 4.18 - Significado de $r^2 = 0,9989$ para $\log RR \times PE$ para os Br_x-C_3 .

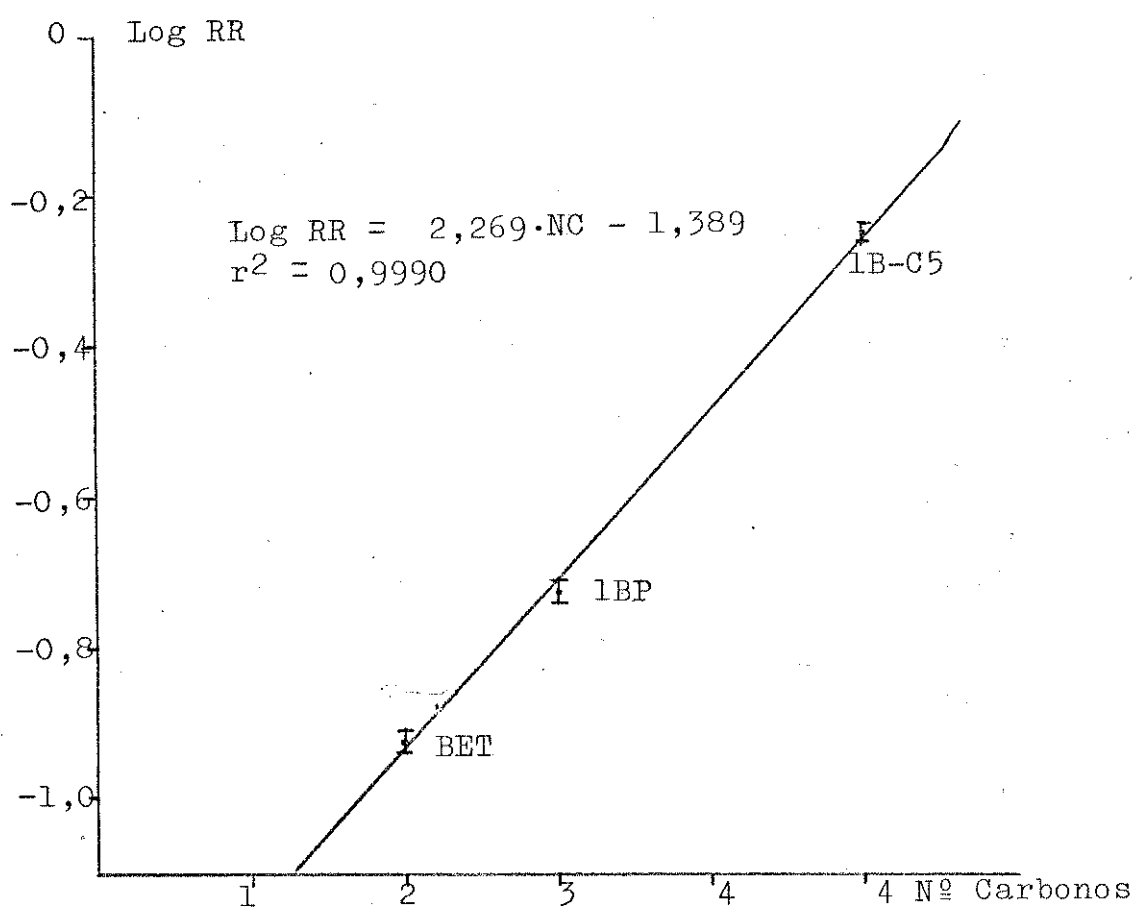


Figura 4.19 - Significado de $r^2 = 0,9990$ para log RR X NC para os n Br-C_{4-x}.

4.5 - Estudos com uma mistura de 10 componentes

Na coluna de 5% SE-30 estudamos uma mistura denominada MH-5, que tinha os componentes de MH-4, mais tetrabromometano, TBM, e 1,4-dibrombutano, 1,4 DBB. Assim, pudemos testar correlações para mais um conjunto, os bromometanos, $\text{Br}_x\text{-C}_{4-x}$, e adicionar mais um componente aos $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, que apresentava um $r^2 = 0,9984$, para a relação RR X PE, que deveria ser melhor testada para verificar se ela é, ou não, linear.

Previamente aos estudos de correlações para análises qualitativas, tivemos que fazer um estudo de comportamento do 1,4 DBB, pois, como mostrado na figura 4.20 (que é um cromatograma da mistura MH-5) após o pico nº 9 (TBM) existe um pico (indicado por 10'), em aproximadamente 8 minutos, que não aparecia nos cromatogramas da mistura anterior, MH-4, e que se repetia em todas as corridas com MH-5. Como nos estudos com os perhaletos este pico nunca foi observado, as nossas suspeitas iniciais recaíram sobre o 1,4 DBB. Por isto, fizemos várias injeções deste composto, confirmando a existência deste pico. Suspeitamos de: (a) impureza do 1,4 DBB, (b) decomposição da sua solução estoque, (c) decomposição na coluna cromatográfica. Foi feita uma tentativa de detecção de impureza no 1,4 DBB por RMN e nada constatamos. Para a segunda hipótese, preparamos nova solução do 1,4 DBB em CCl_4 , que foi injetada, obtendo-se novamente o pico 10'. A seguir, fizemos várias injeções desta solução em duas condições diferentes: isotermicamente, a 130°C , e com a mesma programação de temperatura da figura 4.20; os resultados indicavam variações da intensidade do pico 10' relativamente ao pico nº 10, o que nos levou a um estudo mais sistemático, usando soluções recém preparadas, seladas em ampolas de vidro e estocadas em refrigerador, que foram cromatografadas, a 130°C e a $70-130^\circ\text{C}$ a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Algumas injeções foram feitas depois de retirarmos as soluções do refrigerador e deixar atingir a temperatura ambiente, outras imediatamente após serem aquecidas, a 130°C , no forno do cromatógrafo. Em todos os casos resguardamos as soluções da ação da luz, envolvendo os frascos com folhas de alumínio. Os resultados de várias injeções, sumarizados na tabela 4.10, indicam que o 1,4 DBB é susceptível de

decomposição por ação do calor e que, com a programação de temperatura usada, a decomposição é inferior à observada com a coluna cromatográfica mantida a 130°C.

Tabela 4.10 - Decomposição do 1,4 DBB por ação do calor, e de condições cromatográficas.

Tipo de Amostra	Condições da Cromatografia	Aquecimento Prévio a 130°C	Razão $A(10')/A(10)^{(a)}$
retirada do refrigerador e injetada	Isotérmica.	Não. 1,2 e 5 min	0,020
	Progrm temp.	Não. 5 min.	0,018
equilibrada até temp. ambiente	Isotérmica	Não. 5 e 10 min	0,055
	Isotérmica	30 min	0,067
soluções estoque	Isotérmica	-	0,400
	Progrm temp	-	0,220

(a) $A(10')$ = área do pico 10'; $A(10)$ = área do pico 10

Concluimos que não seria possível eliminar o pico 10', o que não seria um obstáculo em análise qualitativa baseada em parâmetros de retenção; ao contrário, estando este pico presente em todos os cromatogramas, ele poderia ser um parâmetro de correlação para o 1,4 DBB. Portanto, prosseguimos os estudos de retenção, fazendo 11 injeções da mistura MH-5.

4.6 - Tratamento dos dados obtidos com MH-5

Os tempos de retenção para os picos 1 a 9, 10' e 10 (figura 4.20) estão listados na tabela 4.11, junto com os seus parâmetros derivados. A dispersão dos valores é muito grande para os primeiros picos; os desvios percentuais dos t_R são, BET = 9; 1 BP = 7,3; DBM = 4,3; 1B-C5 = 1,9; 1,2 DBE = 1,7; 1,2 DBP = 1,6; 3 BM = 1,6; 1,3 DBP = 1,4; TBM = 2,2; pico 10' = 1,8; pico 10 = 2,4 e nC-10 = 1,4. Como a técnica de injeção usada (coluna de a

solvente) já havia se mostrado bastante satisfatória, admitimos que tais desvios seriam oriundos de duas fontes. A primeira, Δa , devida a mau funcionamento do instrumento (oscilações na temperatura, no fluxo de gás de arraste, na velocidade de aquecimento), a segunda, Δb , seria um Erro Determinado, devido a variações no intervalo de tempo decorrido entre a inserção da agulha no septo e o acionamento do integrador eletrônico. Admitindo que Δb desloque os tempos de retenção num sentido, de cromatograma para cromatograma, fazendo-se a diferença entre o tempo de retenção de cada composto e o tempo de retenção de um pico tomado como referência - o nC-10, no nosso caso - obtivemos um parâmetro D_t . Os D_t de todos os compostos foram submetidos ao Teste t de Student, usando-se o programa P014/01, selecionando-se valores conforme indicado na tabela 4.12. Nesta tabela, para cada composto estão listados, os D_t analisados, os D_t selecionados para 99% de confiabilidade; o desvio padrão, o valor médio, o limite de confiança do valor médio e o intervalo de confiança, para os D_t analisados; o desvio padrão percentual e os D_t médio, para os dados selecionados. Segundo o nosso critério, os D_t selecionados são os parâmetros que encerram um Δa (aleatório) compatível com o erro experimental implícito à seleção de valores "t" para 99% de confiabilidade. Portanto, estes D_t foram usados como um critério para a seleção dos t_R sobre os quais incidem os menores Δa (pois não podemos cancelar Δb dos t_R). Assim, do mesmo cromatograma de um D_t selecionado, selecionávamos o correspondente t_R para formar um conjunto de t_R de cada composto, o qual era submetido ao teste t ; este procedimento gerou os dados de t_R da tabela 4.13; destes t_R selecionamos os $\log t_R$ e submetemos ao Teste t (tabela 4.14). Aplicamos a Regressão Linear aos t_R e $\log t_R$ e, baseando-nos num valor mínimo de 0,9990 do coeficiente de correlação, selecionamos as relações lineares dentre as que constam da tabela 4.17, obtendo suas equações de reta para fins de interpolação, que estão na tabela 4.18.

Para estudar as possíveis correlações lineares entre os RR , e os $\log RR$, e propriedades dos compostos, tentamos uma sistemática que fosse mais rápida do que a de selecionar os melhores RR e $\log RR$ para todos os compostos e, então, para cada classe aplicar a Regressão Linear. Como as seleções dos outros

parâmetros indicava boa correlação para os tempos de retenção do cromatograma nº 8 da tabela 4.11, aplicamos a Regressão Linear para os dados deste cromatograma, localizando prováveis correlações lineares para RR X número de carbonos para o conjunto $nBr-C_x$ e para $\log RR$ X ponto de ebulição, para os $Br_x C_{4-x}$; para estes dois casos, selecionamos os RR e $\log RR$ a partir dos t_R da tabela 4.13 obtendo os dados da tabela 4.15 e 4.16.

Desses estudos selecionamos, como relações lineares úteis para identificações tentativas, $\log t_R$ X NC e $\log RR$ X NC para os $nBr-C_x$ e $\log t_R$ X PE e $\log RR$ X PE para os $Br_x C_{4-x}$, das figuras 4.21 e 4.22.

Tabela 4.11 - Tempos de Retenção e Parâmetros Derivados para os C_xH_yZ

Corrida n ^o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
TR											
BET	0.71	0.85	0.74	0.74	0.8	0.9	0.88	0.79	0.9	0.79	0.73
1BP	1.15	1.35	1.18	1.19	1.27	1.4	1.36	1.25	1.39	1.24	1.17
DBM	2.06	2.27	2.08	2.09	2.18	2.3	2.25	2.12	2.26	2.09	2.06
1BC5	3.47	3.6	3.41	3.46	3.51	3.57	3.5	3.42	3.49	3.39	3.41
1,2DBE	3.95	4.04	3.86	3.91	3.96	4	3.92	3.86	3.9	3.81	3.86
1,2DBP	4.21	4.29	4.11	4.17	4.21	4.24	4.16	4.11	4.15	4.07	4.12
3BM	4.41	4.48	4.3	4.36	4.4	4.42	4.35	4.3	4.33	4.24	4.31
1,3DBP	6.24	6.25	6.06	6.14	6.18	6.14	6.06	6.06	6.04	5.99	6.09
TBM	7.4	6.82	7.19	7.29	7.34	7.25	7.16	7.18	7.15	7.9	7.2
1,4DBB	8.33	8.33	8.05	8.19	8.24	8.11	8	8.02	7.99	10.21	8.05
LOG TR	10.99	11.01	10.54	10.83	10.89	10.63	10.43	10.5	10.5	10.49	10.49
	-0.149	-0.071	-0.131	-0.131	-0.097	-0.046	-0.056	-0.102	-0.046	-0.102	-0.137
	0.061	0.13	0.072	0.076	0.104	0.146	0.134	0.097	0.143	0.093	0.068
	0.314	0.356	0.318	0.32	0.338	0.362	0.352	0.326	0.354	0.32	0.314
	0.54	0.556	0.533	0.539	0.545	0.553	0.544	0.534	0.543	0.53	0.533
	0.597	0.606	0.587	0.592	0.598	0.602	0.593	0.587	0.591	0.581	0.587
	0.624	0.632	0.614	0.62	0.624	0.627	0.619	0.614	0.618	0.61	0.615
	0.644	0.651	0.633	0.639	0.643	0.645	0.638	0.633	0.636	0.627	0.634
	0.795	0.796	0.782	0.788	0.791	0.788	0.782	0.782	0.781	0.777	0.785
	0.869	0.834	0.857	0.863	0.866	0.86	0.855	0.856	0.854	0.85	0.857
	0.921	0.921	0.906	0.913	0.916	0.909	0.903	0.904	0.903	0.898	0.906
	1.041	1.042	1.023	1.035	1.037	1.027	1.018	1.021	1.021	1.009	1.021
R.R											
	0.117	0.14	0.126	0.124	0.134	0.151	0.15	0.135	0.154	0.136	0.124
	0.19	0.223	0.201	0.2	0.212	0.235	0.232	0.213	0.238	0.214	0.198
	0.34	0.375	0.354	0.351	0.364	0.387	0.383	0.361	0.386	0.36	0.349
	0.574	0.594	0.58	0.581	0.586	0.6	0.596	0.583	0.597	0.584	0.578
	0.653	0.667	0.656	0.656	0.661	0.672	0.668	0.658	0.667	0.657	0.654
	0.696	0.708	0.699	0.7	0.703	0.713	0.709	0.7	0.709	0.702	0.698
	0.729	0.739	0.731	0.732	0.735	0.743	0.741	0.733	0.74	0.731	0.731
	1.031	1.031	1.031	1.03	1.032	1.032	1.032	1.032	1.032	1.033	1.032
	1.223	1.125	1.223	1.223	1.225	1.218	1.22	1.223	1.222	1.222	1.22
	1.377	1.375	1.369	1.374	1.376	1.363	1.363	1.368	1.366	1.362	1.364
	1.817	1.817	1.793	1.817	1.818	1.787	1.777	1.789	1.795	1.76	1.778
LOG RR											
	-0.93	-0.853	-0.9	-0.906	-0.874	-0.82	-0.824	-0.871	-0.813	-0.866	-0.908
	-0.721	-0.652	-0.697	-0.7	-0.674	-0.628	-0.635	-0.672	-0.624	-0.67	-0.703
	-0.468	-0.426	-0.451	-0.455	-0.439	-0.413	-0.416	-0.442	-0.413	-0.443	-0.457
	-0.241	-0.226	-0.237	-0.236	-0.232	-0.222	-0.225	-0.235	-0.224	-0.233	-0.238
	-0.185	-0.176	-0.183	-0.183	-0.18	-0.172	-0.175	-0.182	-0.176	-0.183	-0.184
	-0.157	-0.15	-0.156	-0.155	-0.153	-0.147	-0.15	-0.155	-0.154	-0.154	-0.156
	-0.137	-0.131	-0.136	-0.136	-0.134	-0.129	-0.13	-0.135	-0.131	-0.136	-0.136
	0.013	0.013	0.013	0.013	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
	0.087	0.051	0.087	0.087	0.088	0.086	0.086	0.087	0.087	0.087	0.086
	0.139	0.138	0.136	0.138	0.139	0.135	0.134	0.136	0.135	0.134	0.135
	0.259	0.259	0.253	0.259	0.26	0.252	0.25	0.253	0.254	0.246	0.25

Tabela 4.12 - Reprodutibilidade do Parâmetro Dt

DT=TR-P DO BET	DT=TR-P DO 1 BP	DT=TR-P DO DBM	DT=TR-P DO 1B-C5
. -5.34 -5.21 -5.14 -5.22 -5.19 -5.05 -4.99 -5.08 -4.95 -5.01 -5.17	. -4.9 -4.71 -4.7 -4.77 -4.72 -4.55 -4.51 -4.62 -4.46 -4.56 -4.73	. -3.99 -3.79 -3.8 -3.87 -3.81 -3.65 -3.62 -3.75 -3.59 -3.71 -3.84	. -2.58 -2.46 -2.47 -2.5 -2.48 -2.38 -2.37 -2.45 -2.36 -2.41 -2.49
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
-5.21 -5.14 -5.22 -5.19 -5.05 -5.08 -5.17	-4.71 -4.7 -4.77 -4.72 -4.55 -4.62 -4.56 -4.73	-3.79 -3.8 -3.87 -3.81 -3.75 -3.71 -3.84	-2.46 -2.47 -2.5 -2.48 -2.45 -2.41 -2.49
DESV PADRAO= 1.17736E-01	DESV PADRAO= 1.29776E-01	DESV PADRAO= 1.18013E-01	DESV PADRAO= 6.58786E-02
X MEDIO= -5.122727273	X MEDIO= -4.657272727	X MEDIO= -3.765454545	X MEDIO= -2.45
LIM CONF XM= 1.12531E-01	LIM CONF XM= 1.24038E-01	LIM CONF XM= 1.12796E-01	LIM CONF XM= 6.29662E-02
INT. CONF DE XM -5.010196067 -5.235258479	INT. CONF DE XM -4.533233959 -4.781311495	INT. CONF DE XM -3.652657943 -3.878251148	INT. CONF DE XM -2.387033757 -2.512966243
** D.PADR % X S 1.265159753	** D.PADR % X S 1.765783994	** D.PADR % X S 1.409398776	** D.PADR % X S 1.213461861
X REJEITADO -5.34 -4.99 -4.95 -5.01	X REJEITADO -4.9 -4.51 -4.46	X REJEITADO -3.99 -3.65 -3.62 -3.59	X REJEITADO -2.58 -2.38 -2.37 -2.36
$\bar{X} : -5,151$	$\bar{x} : - 4,670$	$\bar{\dot{x}} : - 3,796$	$\bar{x} : -2,466$

Tabela 4.12 - continuação

DT=TR-P DO 1.2 D BE	DT=TR-P DO 1.2 D BP	DT=TR-P DO 3 BM	DT=TR-P DO 1.3 D BP
-2.1	-1.84	-1.64	
-2.02	-1.77	-1.58	0.19
-2.02	-1.77	-1.58	0.19
-2.05	-1.79	-1.6	0.18
-2.03	-1.78	-1.59	0.18
-1.95	-1.71	-1.53	0.19
-1.95	-1.71	-1.52	0.19
-2.01	-1.76	-1.57	0.19
-1.95	-1.7	-1.52	0.19
-1.99	-1.73	-1.56	0.19
-2.04	-1.78	-1.59	0.19
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
-2.02	-1.77	-1.58	0.19
-2.02	-1.77	-1.58	0.19
-2.05	-1.79	-1.6	0.19
-2.03	-1.78	-1.59	0.19
-2.01	-1.76	-1.57	0.19
-1.99	-1.73	-1.56	0.19
-2.04	-1.78	-1.59	0.19
DESV PADRAO= 4.73286E-02	DESV PADRAO= 4.21469E-02	DESV PADRAO= 3.67299E-02	DESV PADRAO= 4.04519E-03
X MEDIO= -2.01	X MEDIO= -1.758181818	X MEDIO= -1.570909091	X MEDIO= 1.88181E-01
LIM CONF XM= 4.52362E-02	LIM CONF XM= 4.02836E-02	LIM CONF XM= 3.51061E-02	LIM CONF XM= 3.86636E-03
INT. CONF DE XM -1.964763715 -2.055236285	INT. CONF DE XM -1.717898156 -1.79846548	INT. CONF DE XM -1.535802919 -1.606015263	INT. CONF DE XM 1.920481821E-01 1.843154543E
** D.PADR % X S 9.76858E-01	** D.PADR % X S 1.103600111	** D.PADR % X S 8.50617E-01	** D.PADR % X S 0.
X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO
-2.1	-1.84	-1.64	0.18
-1.95	-1.77	-1.58	0.18
-1.95	-1.71	-1.52	0.18
-1.95	-1.7	-1.52	0.18
$\bar{x} : - 2,023$	$\bar{x} : 1,769$	$\bar{x} : - 1,581$	$\bar{x} : 0,19$

Tabela 4.12 - continuação

DT=TR-P DO TEM	DT=TR-P DO 1.4DB B1	DT=TR-P DO 1.4DB B2
1.35		
1.35	2.28	4.94
1.31	2.27	4.95
1.33	2.17	4.66
1.35	2.23	4.87
1.3	2.25	4.9
1.29	2.16	4.68
1.31	2.13	4.56
1.3	2.15	4.63
1.3	2.14	4.65
	2.1	4.41
X SELECIONADO PARA T.99	2.15	4.59
1.31	X SELECIONADO	X SELECIONADO
1.33	PARA T.99	PARA T.99
1.3		
1.31	2.17	4.66
1.3	2.23	4.97
1.3	2.16	4.68
1.3	2.13	4.56
DESVPADRAO=	2.15	4.63
2.37814E-02	2.14	4.65
	2.15	4.59
X MEDIO=	DESVPADRAO=	DESVPADRAO=
1.319	6.17030E-02	1.76753E-01
LIM CONF XM=	X MEDIO=	X MEDIO=
2.44411E-02	2.184545455	4.712727273
INT. CONF DE XM	LIM CONF XM=	LIM CONF XM=
1.343441114	5.89752E-02	1.68939E-01
1.294558886	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM
**	2.243520705	4.881666713
D.PADR % X S	2.125570205	4.543787833
8.93541E-01	**	**
**	D.PADR % X S	D.PADR % X S
X REJEITADO	1.521117732	2.150726403
	**	**
1.35	X REJEITADO	X REJEITADO
1.35		
1.35		
1.29		
	2.28	4.94
	2.27	4.95
	2.25	4.9
	2.1	4.41

$\bar{x} : 1,308$

$\bar{x} : 2,161$

$\bar{x} : 4,663$

Tabela 4.13 - Confiabilidade dos t_r selecionados a partir
do parâmetro Dt.

TR DO BET	TR DO 1 BP	TR ABS DO DBM	TR ABS DO 1B-C5
0.85	1.35	2.27	3.6
0.74	1.18	2.08	3.41
0.74	1.19	2.09	3.46
0.8	1.27	2.18	3.51
0.9	1.4	2.12	3.41
0.79	1.25	2.09	3.39
0.73	1.24	2.06	3.42
1.17			
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
0.85		2.08	3.41
0.74	1.35	2.09	3.46
0.74	1.18	2.18	3.51
0.8	1.19	2.12	3.41
0.79	1.27	2.09	3.39
0.73	1.25	2.06	3.42
	1.24		
	1.17		
DESV PADRAO= 6.36957E-02	DESV PADRAO= 8.24512E-02	DESV PADRAO= 7.38724E-02	DESV PADRAO= 7.47694E-02
X MEDIO= 7.92857E-01	X MEDIO= 1.25625	X MEDIO= 2.127142857	X MEDIO= 3.457142857
LIM CONF XM= 8.93171E-02	LIM CONF XM= 0.102028259	LIM CONF XM= 1.03587E-01	LIM CONF XM= 1.04845E-01
INT. CONF DE XM 8.821743296E-01	INT. CONF DE XM 1.358278259	INT. CONF DE XM 2.230730411	INT. CONF DE XM 3.561988246
7.035399562E-01	1.154221741	2.023555303	3.352297468
**	**	**	**
D.PADR % X S 6.038378817	D.PADR % X S 5.115089315	D.PADR % X S 2.009619651	D.PADR % X S 1.285079908
**	**	**	**
X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO
0.9	1.4	2.27	3.6
Tr: 0,775	Tr:1,236	Tr:2,103	Tr:3,433

Tabela 4.13 - continuação

TR ABS DQ 1.2DBE	TR ABS DQ 1.2 DB P	TR ABS DQ 3 BM	TR ABS DQ 1.3 DB P
3.86	4.11	4.3	6.24
3.91	4.17	4.36	6.09
4.04	4.29	4.48	6.25
3.96	4.21	4.4	6.14
3.86	4.12	4.31	6.04
3.86	4.07	4.24	6.06
3.81	4.11	4.3	6.18
X SELECIONADO	X SELECIONADO	X SELECIONADO	X SELECIONADO
PARA T.99	PARA T.99	PARA T.99	PARA T.99
3.86	4.11	4.3	6.09
3.91	4.17	4.36	6.14
3.96	4.21	4.4	6.04
3.86	4.12	4.31	6.06
3.86	4.07	4.24	6.18
3.81	4.11	4.3	6.06
DESV PADRAO=	DESV PADRAO=	DESV PADRAO=	DESV PADRAO=
7.76745E-02	7.52456E-02	7.92524E-02	9.12414E-02
X MEDIO=	X MEDIO=	X MEDIO=	X MEDIO=
3.9	4.154285714	4.341428571	6.116666667
LIM CONF XM=	LIM CONF XM=	LIM CONF XM=	LIM CONF XM=
0.108918976	1.05513E-01	1.11131E-01	9.88448E-02
INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM
4.008918976	4.259798789	4.452560229	6.215511531
3.791081024	4.048772639	4.230296913	6.017821803
**	**	**	**
D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S
1.332065728	1.209357552	1.280289338	8.91122E-01
**	**	**	**
X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO	X REJEITADO
4.04	4.29	4.48	6.24
			6.25
			5.99

tr:3,877

tr:4,132

tr: 4,318

tr:6,095

Tabela 4.13 - continuação

TR ABS DO TBM	TR ABS DO 1.4DBB 1	TR ABS DO 1.4DBB 2
. 7.19 7.29 7.25 7.2 7.15 7.18	. 8.05 8.19 8.11 8. 8.02 7.99 8.05	. 10.54 10.83 10.63 10.43 10.5 10.5 10.49
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
7.19 7.29 7.25 7.2 7.15 7.18	8.05 8.11 8. 8.02 7.99 8.05	10.54 10.63 10.43 10.5 10.5 10.49
DESV PADRAO= 5.09901E-02	DESV PADRAO= 7.03392E-02	DESV PADRAO= 0.133666251
X MEDIO= 7.21	X MEDIO= 8.058571429	X MEDIO= 10.56
LIM CONF XM= 8.38911E-02	LIM CONF XM= 9.86330E-02	LIM CONF XM= 1.87433E-01
INT. CONF DE XM 7.29389114 7 .12610886 **	INT. CONF DE XM 8.157204524 7.959938334 **	INT. CONF DE XM 10.74743326 10.37256674 **
D.PADR % X S 7.07214E-01 **	D.PADR % X S 5.43326E-01 **	D.PADR % X S 6.32983E-01 **
X REJEITADO 6.18	X REJEITADO 8.19	X REJEITADO 10.83
tr:7,210	tr:8,307	tr:10,515

Tabela 4.14 - Confiabilidade dos log tr selecionados a partir de tr

LOG TR DO BET	LOG TR DO 1 BP	LOG TR DO DEM	LOG TR DO IB-C5	LOG TR DO 1.2 DB E	LOG TR DO 1.2 DB P
-0.131	0.072	0.318	0.533		
-0.131	0.076	0.32	0.539	0.587	0.614
-0.097	0.104	0.338	0.545	0.592	0.62
-0.102	0.097	0.326	0.534	0.598	0.624
-0.102	0.093	0.32	0.53	0.587	0.614
-0.137	0.068	0.314	0.533	0.581	0.61
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
-0.131	0.072	0.318	0.533	0.587	0.614
-0.131	0.076	0.32	0.539	0.592	0.62
-0.097	0.104	0.326	0.534	0.598	0.624
-0.102	0.097	0.32	0.53	0.587	0.614
-0.102	0.093	0.314	0.533	0.581	0.61
-0.137	0.068			0.587	0.615
DESV PADRAO= 1.81181E-02	DESV PADRAO= 1.48862E-02	DESV PADRAO= 8.45379E-03	DESV PADRAO= 5.42831E-03	DESV PADRAO= 5.75035E-03	DESV PADRAO= 4.99666E-03
X MEDIO= -1.16666E-01	X MEDIO= 3.22666E-01	X MEDIO= 3.22666E-01	X MEDIO= 5.35666E-01	X MEDIO= 5.88666E-01	X MEDIO= 6.16166E-01
LIM CONF XM= 2.98086E-02	LIM CONF XM= 1.39085E-02	LIM CONF XM= 1.39085E-02	LIM CONF XM= 8.93088E-03	LIM CONF XM= 9.46072E-03	LIM CONF XM= 8.22070E-03
INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM
-8.685798242E-02	1.094914388E-01	3.365751927E-01	5.445975541E-01	5.981273896E-01	6.243873758E-01
-0.14647535	6.050356123E	3.087581407E	5.267357793E	5.792059438E	6.079459576E
1	-02	-01	-01	-01	-01
**	**	**	**	**	**
D.PADR X X S	D.PADR X X S	D.PADR X X S	D.PADR X X S	D.PADR X X S	D.PADR X X S
15.52982624	17.51321794	1.356663541	0.612792328	9.76844E-01	8.10926E-01
**	**	**	**	**	**
		X REJEITADO	X REJEITADO		
	0.338		0.545		

X: 0,117 X: 0,085 X: 0,320 X: 0,534 X: 0,589 X: 0,616

Tabela 4.15 - Confiabilidade das Retenções Relativas (RR) e de log RR selecionados a partir de Dt para os compostos da série nBrCx.

TR.R DO BET	LOG TRV DO BET	TR.R DO 1 EP	LOG TRR DO 1 EP	TR.R DO 1B-C5	LOG TRR DO 1B-C5
0.14	-0.853	0.223	-0.697	0.594	-0.237
0.126	-0.9	0.201	-0.7	0.58	-0.236
0.124	-0.906	0.2	-0.674	0.581	-0.232
0.134	-0.874	0.212	-0.672	0.586	-0.235
0.135	-0.871	0.213	-0.67	0.583	-0.233
0.124	-0.908	0.214	-0.703	0.584	-0.238
		0.198		0.578	
X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
0.14	-0.853	0.201	-0.697	0.58	-0.237
0.126	-0.9	0.2	-0.7	0.581	-0.236
0.124	-0.906	0.212	-0.674	0.586	-0.232
0.134	-0.874	0.213	-0.67	0.583	-0.235
0.135	-0.871	0.214	-0.703	0.584	-0.233
0.124	-0.908	0.198		0.578	-0.238
DESVP PADRAO= 6.74536E-03 X MEDIO= 0.1305 LIM CONF XM= 1.10977E-02 INT. CONF DE XM 1.415977547E-01 1.194022454E -01 ** D.PADR X X S 5.169864967 **	DESVP PADRAO= 2.25181E-02 X MEDIO= -8.95333E-01 LIM CONF XM= 3.70477E-02 INT. CONF DE XM -8.482855709E-01 -9.22381035 7E-01 ** D.PADR X X S 2.543464882 **	DESVP PADRAO= 1.55048E-02 X MEDIO= -0.686 LIM CONF XM= 2.55091E-02 INT. CONF DE XM -6.604903109E-01 -7.11509189 1E-01 ** D.PADR X X S 2.260180459 **	DESVP PADRAO= 5.25085E-03 X MEDIO= 5.83714E-01 LIM CONF XM= 7.36299E-03 INT. CONF DE XM 5.910772837E-01 5.763512877E -01 ** D.PADR X X S 4.97985E-01 **	DESVP PADRAO= 2.31630E-03 X MEDIO= -2.35166E-01 LIM CONF XM= 3.81136E-03 INT. CONF DE XM -2.313552979E-01 -2.38978035 5E-01 ** D.PADR X X S 9.85089E-01 **	DESVP PADRAO= 2.31630E-03 X MEDIO= -2.35166E-01 LIM CONF XM= 3.81136E-03 INT. CONF DE XM -2.313552979E-01 -2.38978035 5E-01 ** D.PADR X X S 9.85089E-01 **
	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99	X SELECIONADO PARA T.99
	X REJEITADO 0.223	X REJEITADO 0.223	X REJEITADO 0.223	X REJEITADO 0.594	X REJEITADO 0.594

X: 0,131 X: -0,885 X: 0,206 X: -0,686 X: 0,582 X: -0,235

Tabela 4.16 - Confiabilidade de RR e de log RR selecionados a partir de Dt para os com-
postos da série Br_xC₄-x.

TR.R DO DBM	LOG TRR DO DBM	TR.R DO 3 BM	LOG TRR DO 3 BM	TR.R DO TBM	LOG TRR DO TBM
0.375	-0.451	0.739	-0.136	1.223	0.087
0.354	-0.455	0.731	-0.136	1.223	0.087
0.351	-0.439	0.732	-0.134	1.218	0.086
0.364	-0.442	0.735	-0.135	1.223	0.087
0.361	-0.443	0.733	-0.136	1.222	0.087
0.36	-0.457	0.731	-0.136	1.22	0.086
0.349		0.731			
× SELECIONADO PARA T.99	× SELECIONADO PARA T.99	× SELECIONADO PARA T.99	× SELECIONADO PARA T.99	× SELECIONADO PARA T.99	× SELECIONADO PARA T.99
0.354	-0.451	0.731	-0.136	1.223	0.087
0.351	-0.455	0.732	-0.136	1.223	0.087
0.364	-0.439	0.735	-0.135	1.223	0.086
0.361	-0.442	0.733	-0.136	1.222	0.087
0.36	-0.443	0.733	-0.136	1.22	0.087
0.349	-0.457	0.731	-0.136		0.086
DESVPADRAO= 8.89622E-03	DESVPADRAO= 7.4944E-03	DESVPADRAO= 2.96809E-03	DESVPADRAO= 8.36660E-04	DESVPADRAO= 2.07364E-03	DESVPADRAO= 5.16397E-04
× MEDIO= 3.59142E-01	× MEDIO= -4.47833E-01	× MEDIO= 7.33142E-01	× MEDIO= -0.1355	× MEDIO= 1.2215	× MEDIO= 8.66666E-02
LIM CONF XM= 1.24747E-02	LIM CONF XM= 1.23301E-02	LIM CONF XM= 4.16200E-03	LIM CONF XM= 1.37650E-03	LIM CONF XM= 3.41164E-03	LIM CONF XM= 8.49597E-04
INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM	INT. CONF DE XM
3.716175784E-01	-4.355031682E-01	7.373048654E-01	-1.341234829E-01	1.224911644	8.751626417E-02
3.466681358E	-4.60163498	7.289808488E	-1.36876507	1.218088356	8.581706917E
-01	4E-01	-01	1E-01	**	-02
**	**	**	**	**	**
D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S	D.PADR % X S
1.690027527	1.673489738	2.18811E-01	0.329317817	1.06679E-01	5.95842E-01
**	**	**	**	**	**
× REJEITADO	× REJEITADO	× REJEITADO	× REJEITADO	× REJEITADO	× REJEITADO
0.375		0.739	-0.134	1.218	
Σ: -0,357	Σ: -0,448	Σ: 0,732	Σ: -0,136	Σ: 1,222	Σ: 0,087

Tabela 4.17 - Coeficientes de Correlação para Relações de Retenção

Linearidade Procurada	CLASSE DA MISTURA MH-5				
	nBrC _x	Br(CH ₂) _n Br (a)	Br _x C ₃	Br _x C _{4-x}	
tR XPE	0.9615	0.9973	0.9349	0.9820	0.9764
log tR X PE	0.9972	0.9805	0.9946	0.9979	0.9996
Dt X PE	0.9637	0.9970	0.9331	0.9823	0.9765
tR X NC	0.9712	0.9984	0.9519		0.0000
log tR X NC	0.9993	0.9716	0.6370		0.0000
Dt X NC	0.9731	0.9984	0.9504		0.0000
tR X NBr					0.9942
log tR X NBr					0.9903
RR X NC	0.9688				0.0000
Log RR X NC	0.9991				0.0000
log RR X PE					0.9997

(a) Valores relativos aos picos 10 e 10'.

Tabela 4.18 - Equações das Retas Seleccionadas da Tabela 4.17

Conjunto	Relação	-B-	-A-	-R2-
Br _x C _{4-x}	log tRXPE	-0.2423	0.0583	0.9996
	log RRXPE	-0.9954	0.0057	0.9999
nBrC _x	log tRXNC	-0.5596	0.2181	0.9993
	log RRXNC	-1.3284	0.2179	0.9991
Br(CH ₂) _n Br	tRXNC	-0.0230	2.0020	0.9984
	DtXNC	-5.8880	2.0084	0.9984

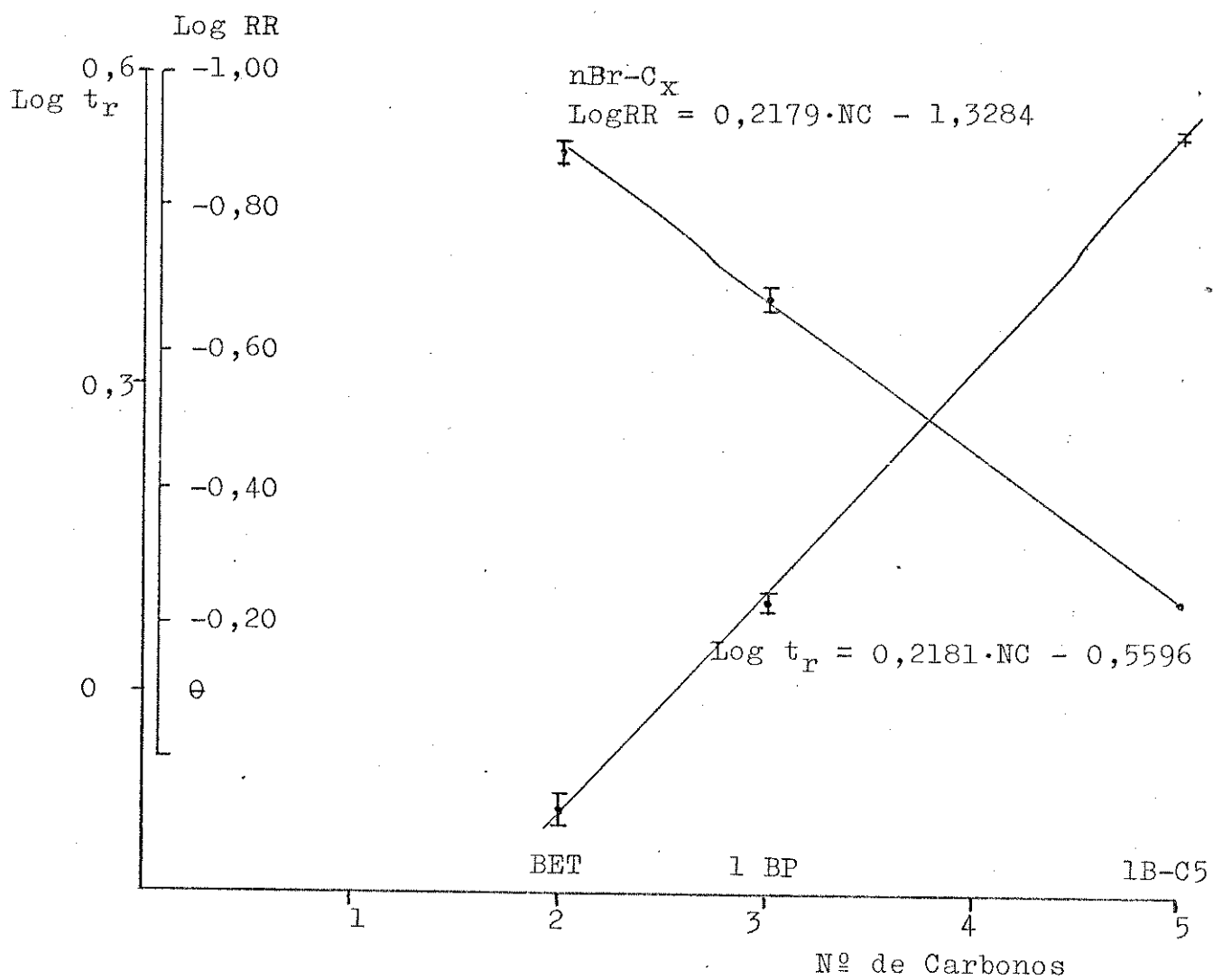


Figura 4.21 - Relações de Retenção Lineares dos $nBr-C_x$.

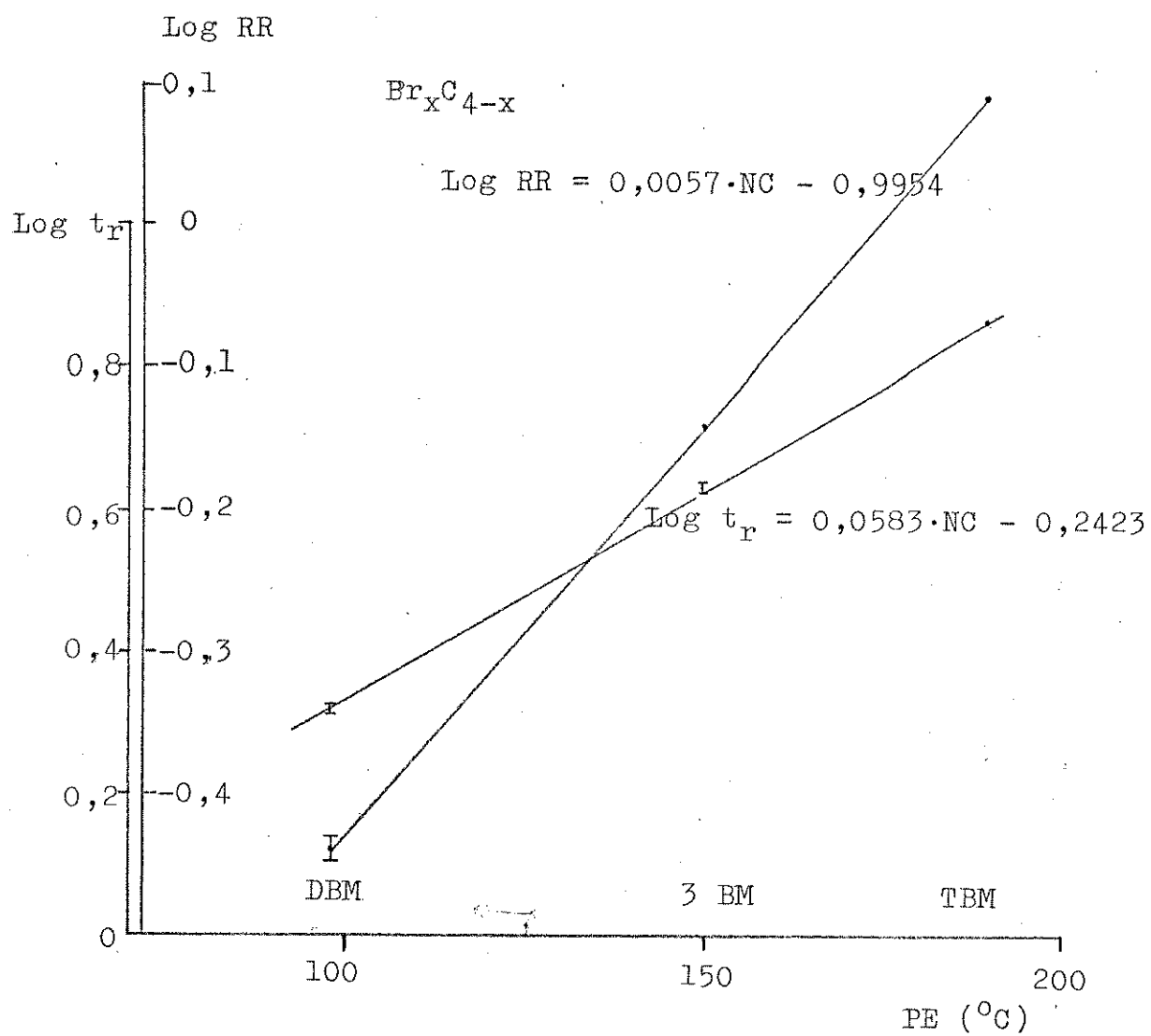


Figura 4.22 - Relações de Retenção Lineares dos $\text{Br}_x\text{C}_{4-x}$.

4.7 - Conclusões sobre a Análise Qualitativa dos $C_xH_yX_z$

1) Nas condições usadas, programação de temperatura de 70-130°C , 10°C/min, F = 30 ml/min e a coluna de 5% SE-30 só é admissível usar as curvas $\log t_R \times NC$ e $\log RR \times NC$ para os $nBr-C_x$ e $\log t_R \times PE$ e $\log RR \times PE$ para os Br_xC_{4-x} . As demais relações , cujos coeficientes de correlação são inferiores a 0,9990 , não são lineares.

2) Portanto, BET, 1 BP e 1B-C5 podem ser reconhecidos, interpolando-se seus números de carbono a partir dos $\log t_R$ ou $\log RR$, usando-se nC-10 como referência; DBM, 3 BM e TBM podem ser identificados pela interpolação dos PE a partir dos $\log t_R$ e $\log RR$, usando-se nC-10.

3) O método de seleção de dados calculando-se o parâmetro Dt e, a seguir, aplicando-se o Teste t é bastante satisfatório. A seleção não é aleatória, uma vez que Dt elimina o erro determinado Δb . Três resultados foram selecionados para justificar esta afirmação. Os dois primeiros estão sumarizados nas figuras 4.23 e 4.24, que demonstram que as curvas obtidas com Dt e t_R são similares. O terceiro resultado foi a aplicação da equação de $\log RR \times NC$ para os $nBr-C_x$ da figura 4.21 (resultados para MH-5) para interpolar os $\log RR$ e comparar com os resultados similares de MH-4; os $\log RR$ diferem entre 3,5 e 4%, o que é admissível para o espaçamento de um mês entre os respectivos experimentos.

4) Conforme está demonstrado na figura 4.24, não se pode confiar em interpolações quando r^2 é menor do que 0,9990. Note-se que para $r^2 = 0,9984$ o 1,2 DBE está visivelmente não alinhado com os demais $Br(CH_2)_nBr$. Este resultado é extremamente importante, pois demonstra que nas condições que trabalhamos não se pode tentar identificar os $Br(CH_2)_nBr$ por curvas similares às dessa figura.

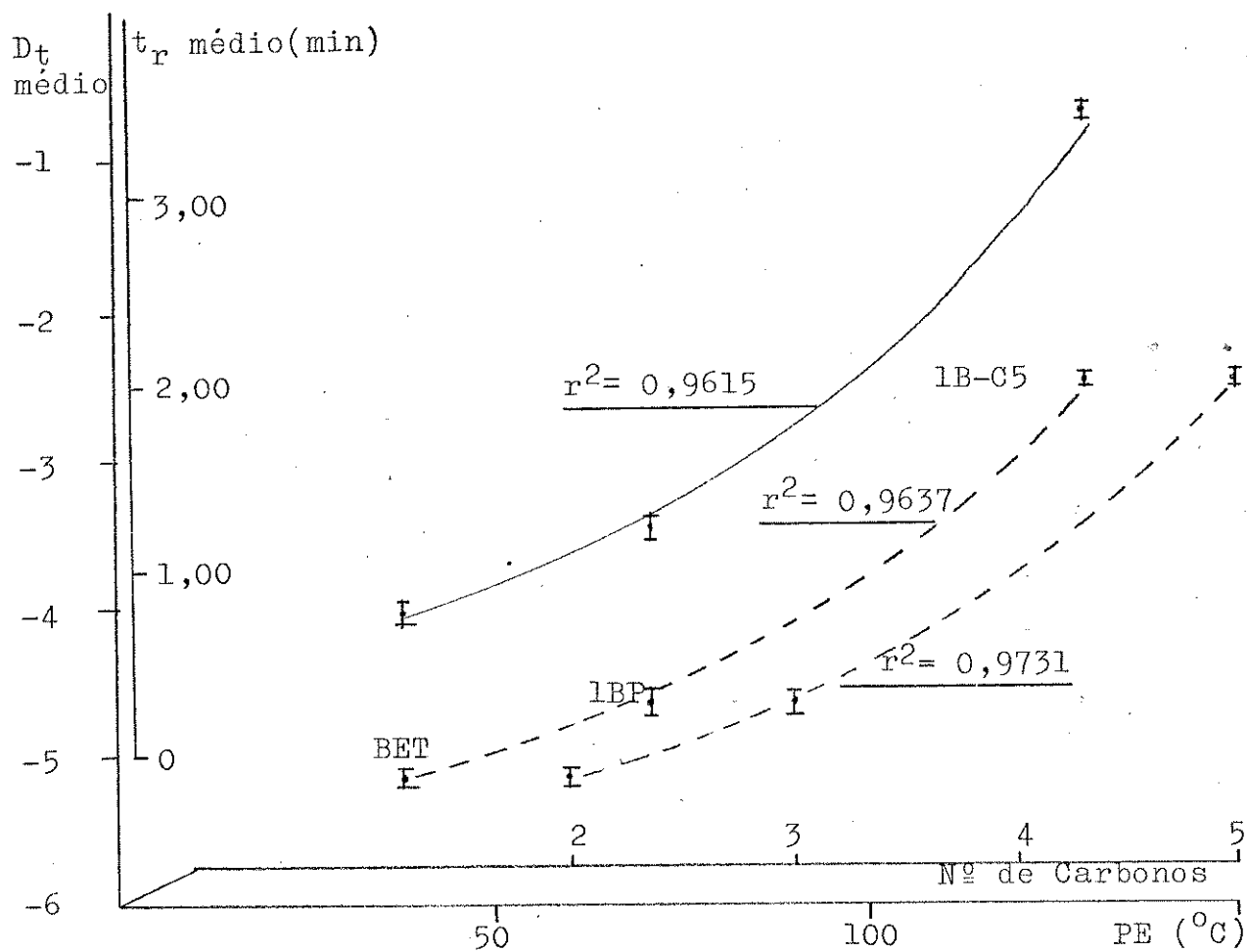


Figura 4.23 - Curvas D_t X NC, t_r X NC e D_t X PE para os $nBrC_x$.

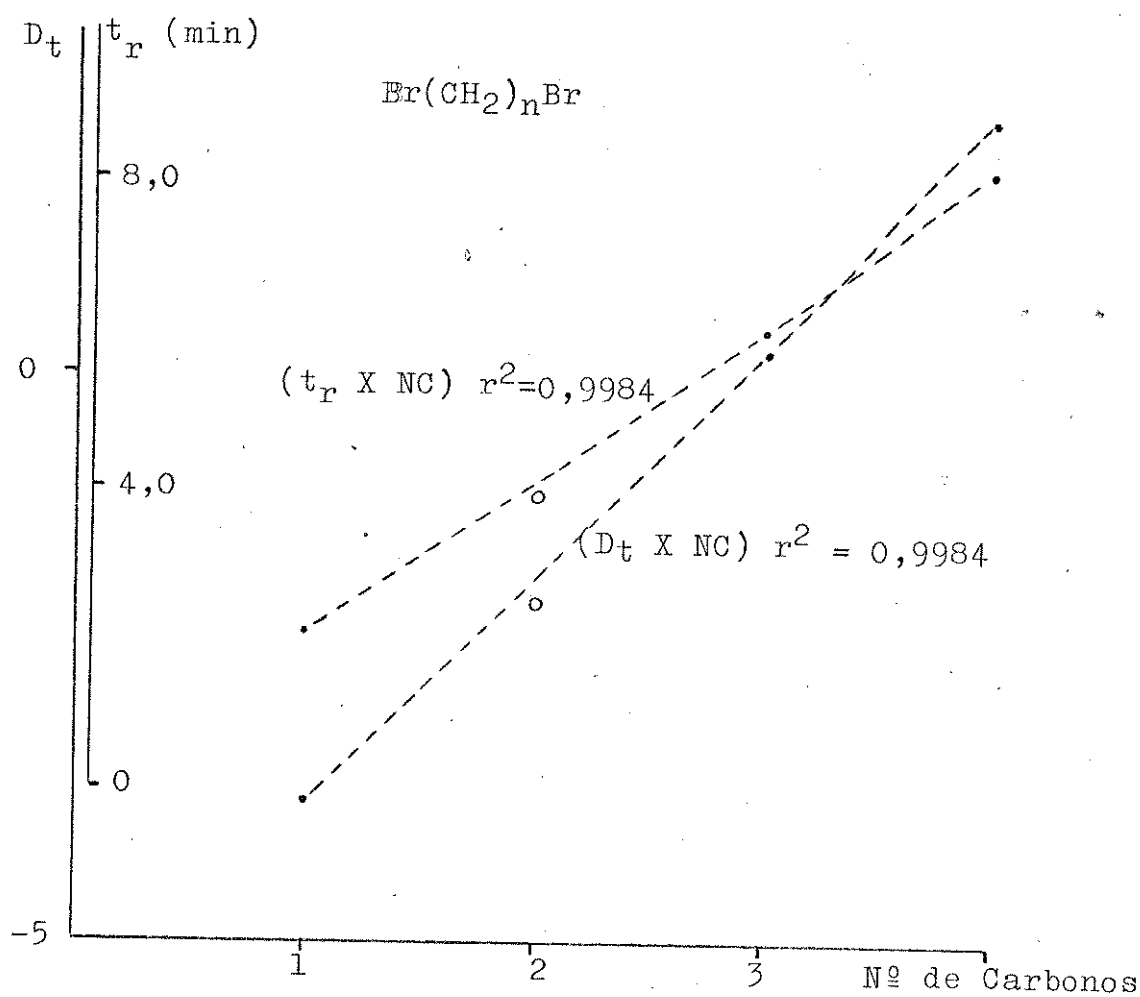


Figura 4.24 - Curvas $D_t \text{ X NC}$ e $t_r \text{ X NC}$ para os $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE COMPOSTOS DO TIPO $C_xH_yX_z$

5.1 - Aplicação do Método de Padronização Interna, MPI

Face aos resultados com o MPI para os perhaletos, decidimos estudar a aplicabilidade deste método para alguns dos hidro^genados. Selecionamos o 1,2 DBE, o 1B-C5, o 1,2 DBP e o 3 BM, porque nas corridas com a mistura MH-5 eles eluem numa faixa de temperatura próxima de 100 - 110°C, cada um deles representa um dos conjuntos para os quais desenvolvemos a Análise Qualitativa e porque são resolvidos a 90°C, na mesma coluna usada para os não-hidrogenados, como mostrado na figura 5.1.

Com o mesmo método da adição de volumes fixos já descrito preparamos as soluções P4.1 a P4.8, listadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Soluções para MPI dos $C_xH_yX_z$

Solução	Concentração (mg/ ML) $\pm$ EDP				
	1,2 DBE	1 BC5	1,2 DBP	3BM	NC10
P 4.1	2.700 0.002	1.810 0.002	2.400 0.002	5.110 0.004	0.156 0.001
4.2	2.030 0.002	1.360 0.002	1.800 0.002	3.830 0.002	
4.3	1.350 0.002	0.905 0.002	1.200 0.002	2.555 0.002	
4.4	1.015 0.002	0.680 0.001	0.900 0.002	1.915 0.002	
4.5	0.675 0.001	0.453 0.001	0.600 0.001	1.278 0.002	
4.6	0.508 0.001	0.340 0.001	0.450 0.001	0.958 0.002	
4.7	0.338 0.001	0.226 0.001	0.300 0.001	0.639 0.001	
4.8	0.254 0.001	0.170 0.001	0.225 0.001	0.479 0.001	

Estas soluções foram cromatografadas nas condições descritas na figura 5.1. As áreas foram integradas eletronicamente, os picos atribuídos por "spiking". Os valores obtidos de Ra e Rm estão na tabela 5.2..

(a)
Tabela 5.2 - Razões de Área e Razões de Massa para as curvas Ra X Rm

Solução	1,2 DBE		1 B-C5		1,2 DBP		3 BM	
	RA	RM	RA	RM	RA	RM	RA	RM
P 4.1	1.948	47.318	4.294	11.603	2.627	15.385	1.425	32.756
4.2	1.668	13.013	3.338	8.718	2.027	11.538	1.098	24.551
4.3	1.013	8.654	2.154	5.833	1.348	7.692	0.726	16.410
4.4	0.764	6.538	1.632	4.359	0.976	5.769	0.538	2.308
4.5	0.591	4.359	1.078	2.949	0.683	3.846	0.380	8.205
4.6	0.412	3.269	0.805	2.179	0.485	2.885	0.268	6.154
4.7	0.342	2.179	0.588	1.474	0.334	1.923	0.183	4.103
4.8	0.217	1.667	0.401	1.090	0.240	1.474	0.136	3.077

(a) Não constam os EDPR das Rm porque eles são inexpressivos nas ordem de grandeza usadas - vide curvas Ra X Rm para os compostos não-hidrogenados.

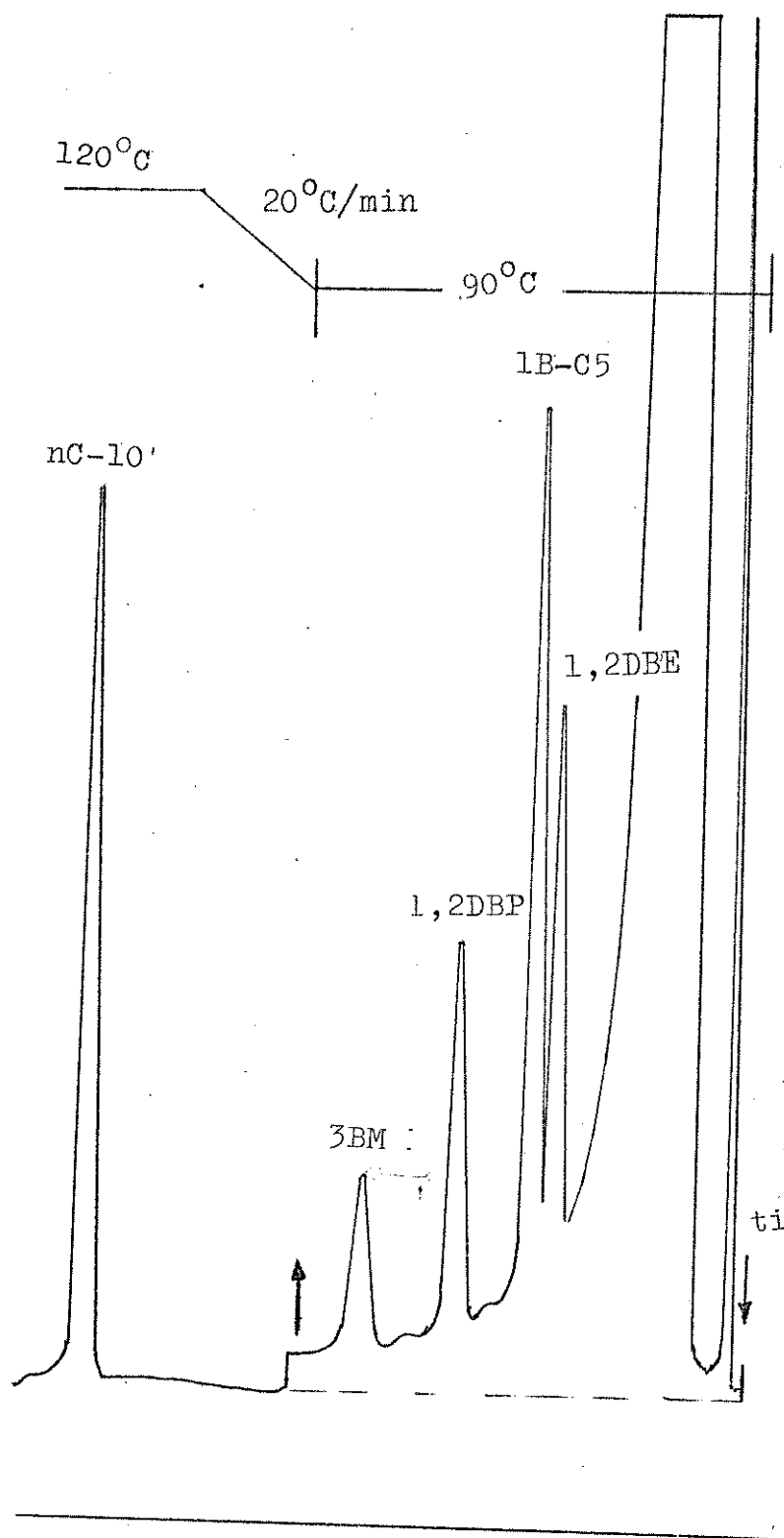


Figura 5.1 - 1,2 μ L da solução P4.7 na coluna de Apiezon L.
F = 30 ml/min; Aten = 4×10^{-11} AFE; DIC = 230°C;
injetor = 150°C. Veloc. papel = 1 cm/min.

As Ra e Rm de cada composto foram submetidas à Regressão Linear, obtendo-se bons resultados, exceto para o 1,2 DBE, conforme a tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Equações das Curvas Ra X Rm - dados da tabela 5.2. Reta: $Ra = a.Rm + b$

Composto	-A-	-B-	-R2-
1,2 DBE	0.1132	0.0656	0.9900
1 B-C5	0.3734	0.0031	0.9992
1,2 DBP	0.1727	-0.0007	0.9993
3 BM	0.0437	0.0063	0.9994

De acordo com os critérios estabelecidos no estudo dos perhaletos, as retas para 1B-C-5, 1,2 DBP e 3 BM são boas para se interpolarem valores de Ra, já o 1,2 DBE apresenta comportamento irregular, como demonstrado pela sua curva Ra X Rm, figura 5.2.

Como os picos do 1,2 DBE eluíam parcialmente superpostos ao 1B-C5 e sobre a cauda do solvente (figura 5.1) repetimos a curva Ra X Rm usando o 1,2 DBE isolado, diluído em CCl_4 , tendo nC-10 como padrão interno, e a temperatura de 80°C para eluir o 1,2 DBE mais tardiamente e superposto a uma região menos inclinada da cauda do CCl_4 . Os Ra e Rm obtidos estão na tabela 5.4, junto com a equação da reta determinada; os Ra foram obtidos por cálculo manual de áreas, porque não dispúnhamos do integrador eletrônico quando este experimento foi realizado.

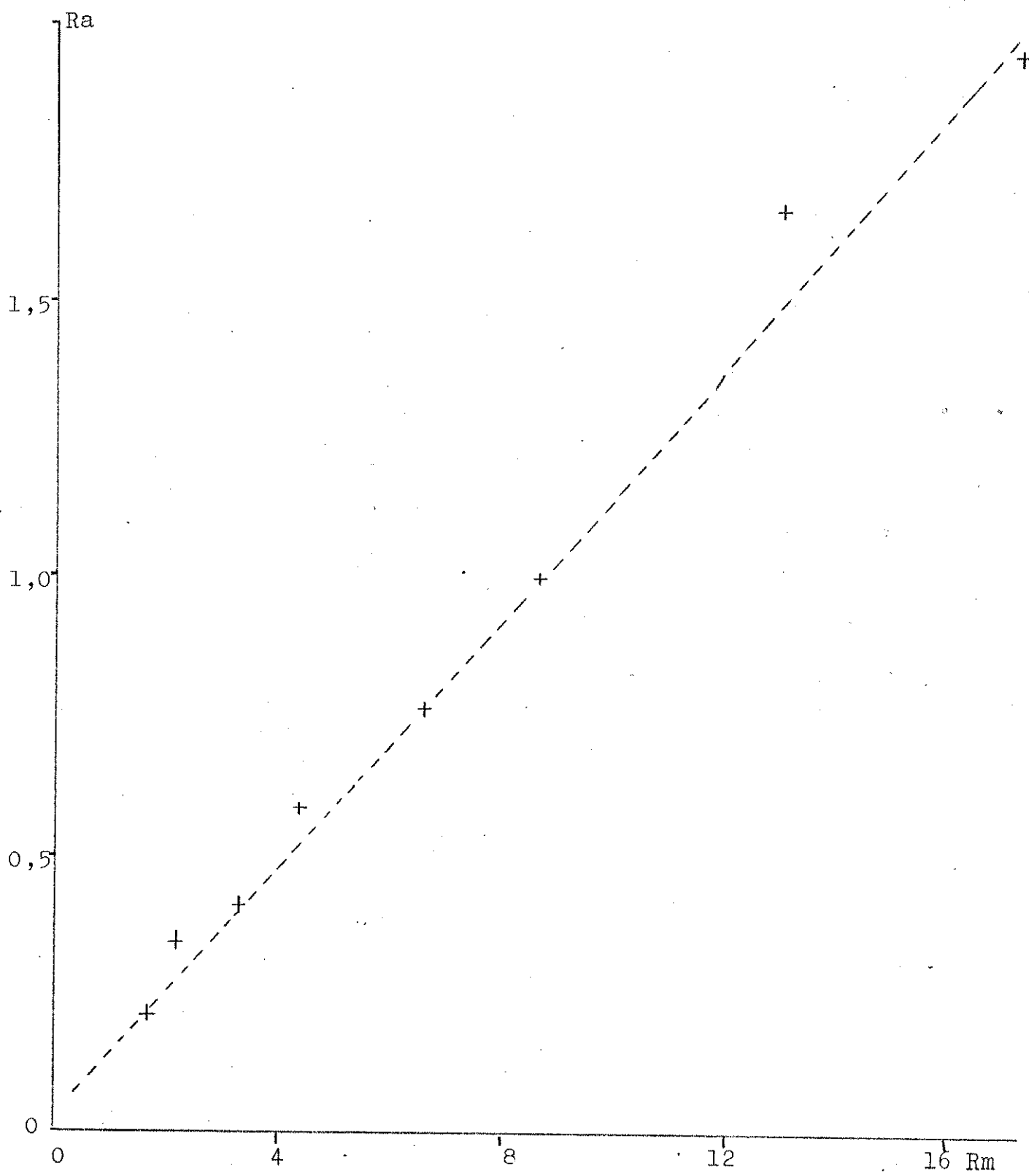


Figura 5.2 - $Ra \times Rm$ para 1,2 DBE (1º experimento)

Tabela 5.4 - Ra e Rm para o 1,2 DBE em solução em CCl_4 , eluido a 80°C, na coluna de Apiezon L

Solução	C (Mg/Ml)	RA $\pm$ EDP	Rm
p5.1	1.619 0.002	1.048 0.030	10.378
5.2	1.080 0.002	0.647 0.020	6.923
5.3	0.809 0.002	0.473 0.020	5.186
5.4	0.540 0.001	0.327 0.020	3.462
5.5	0.405 0.001	0.224 0.010	2.596
5.6	0.270 0.001	0.154 0.010	1.731
5.7	0.202 0.001	0.112 0.010	1.295
5.8	0.135 0.001	0.081 0.005	0.865
Ra = 0,1008 Rm = 0,0252 $r^2 = 0,9966$			

Estas mesmas soluções de 1,2 DBE foram cromatografadas num outro cromatógrafo, um Varian modelo 3700, usando-se uma coluna de Carbowax 20 M/ Chromosorb WHP 80-100 mesh, 2 m, 2 mm DI, de vidro silanizado, obtendo-se cromatogramas que são representados pela figura 5.3. Os picos foram integrados eletronicamente e manualmente; como as larguras dos picos eram reprodutíveis, suas alturas foram medidas. Com os dados calculamos razões das áreas (manuais e eletrônicas); também calculamos o parâmetro Razão das Alturas, R_h . As Ra e R_h estão na tabela 5.5 e as curvas correspondentes na figura 5.4.

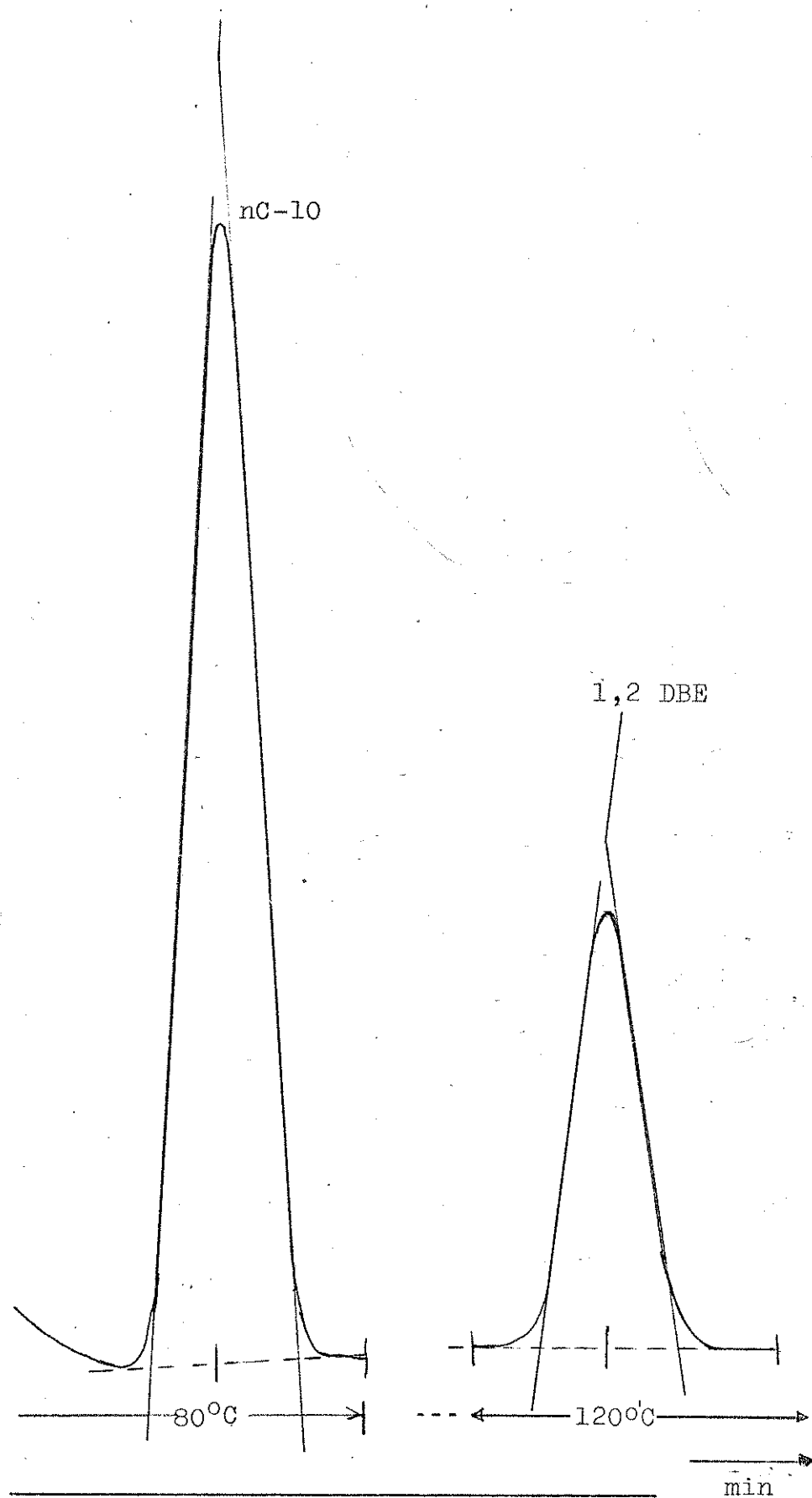


Figura 5.3 - 1,3 μ L da solução P5.4 na coluna 10% Carbowax 20 M/ Chromosorb WHP 80-100 mesh, 1,5 m, 2 mm. DI. F = 30 ml/min. Temp = 80°C até eluir o n C-10; 80 -120°C a 40°C/min para eluir o 1,2 DBE. Veloc. papel = 15 cm/min. DIC =140°C; injetor = 130°C.

Tabela 5.5 - Ra e Rh a partir de dados obtidos manualmente e com integração eletrônica para as soluções da tabela 5.4.

Solução	Razões das Áreas, EDP		Razões das Alturas, EDP
	MANUAL	ELETRÔNICA	RH
P 5.1	1.270	1.307	1.220
	0.040		0.020
5.2	0.810	0.878	0.800
	0.030		0.010
5.3	0.570	0.552	0.560
	0.020		0.010
5.4	0.390	0.407	0.390
	0.020		0.010
5.5	0.280	0.276	0.270
	0.010		0.005
5.6	0.250	0.188	0.270
	(a)		(a)
5.7	0.140	0.129	0.140
			0.005
5.8	(b)	0.089	(b)

(a) Pico do nC-10 fora da escala.

(b) O pico foi perdido.

O resultado da aplicação da Regressão Linear aos dados da tabela 5.5 está na tabela 5.6; para as Ra obtidas manualmente e para as Rh foram considerados: (1) todos os dados, (2) exceto o dado da solução P5.6.

Tabela 5.6 - Equações de curvas obtidas dos dados da tabela 5.5.

Tipo de Dado	Equação $R = a.R_m + b$		
	-A-	-B-	-R2-
Ra eletrônico	0.1289	-0.0443	0.9943
Ra manual (a)	0.1212	-0.0168	0.9931
(b)	0.1246	-0.0431	0.9976
Rh (a)	0.1156	0.0003	0.9907
(b)	0.1197	-0.0320	0.9983

(a) Todos os dados; (b) exceto solução P 5.6.

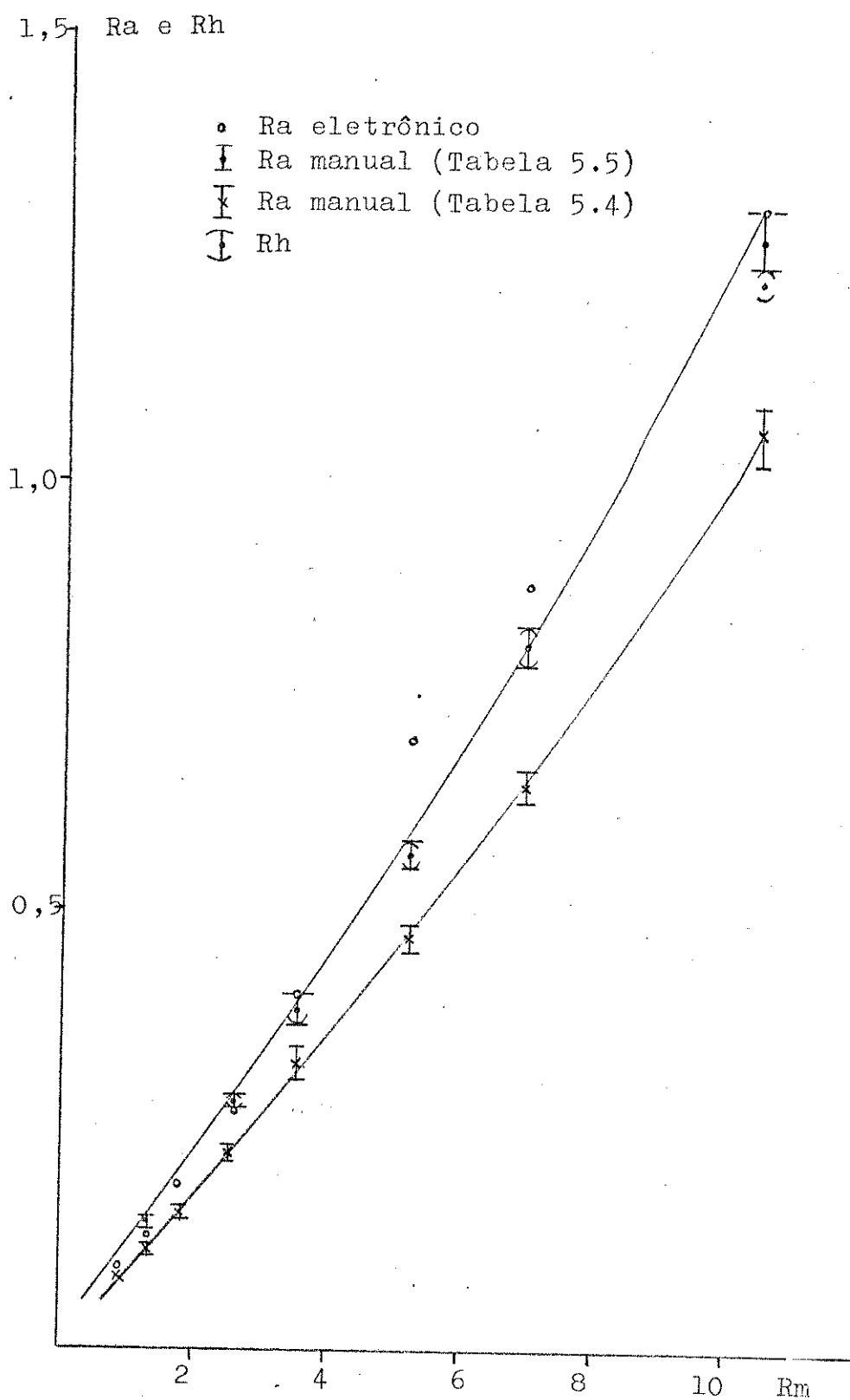


Figura 5.4 - Resultados do MPI para o 1,2 DBE

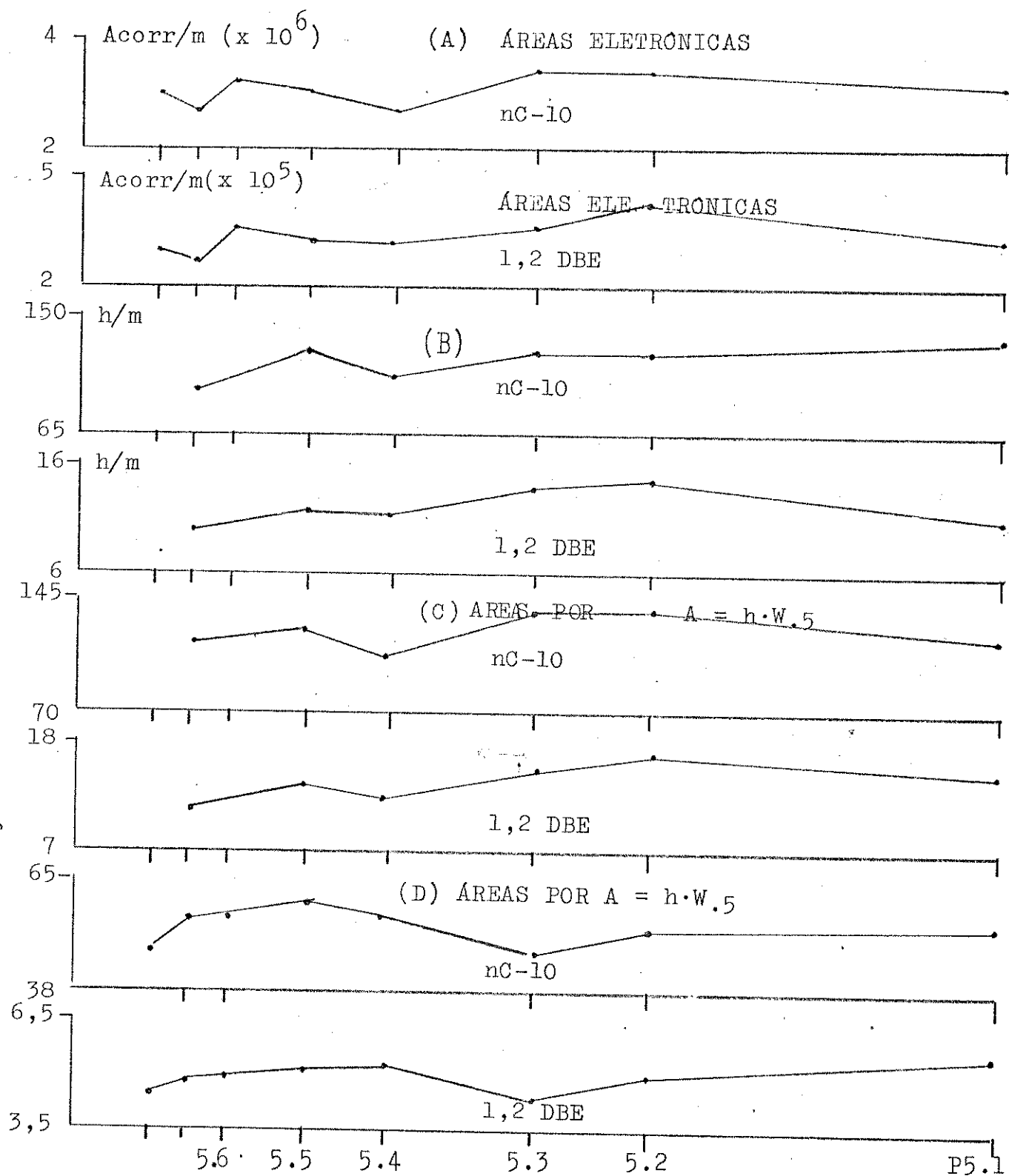


Figura 5.5 - Resultados do MPI para o 1,2 DBE. A,B,C = dados obtidos no Varian 3700; D = dados obtidos no Varian/Finnigan 9500.

Tabela 5.7 - Áreas e alturas corrigidas para MPI do 1,2 DBE

Acorr (a) - valores de A e h obtidos manualmente -		Acorr (b)		h _{corr} (b)		Acorr (b) - eletronicamente -	
1,2DBE	nC-10	1,2DBE	nc-10	1,2 DBE	nC-10	1,2DBE	nC-10
5.49	54.4	14.8	121.5	10.8	137.3	329319.	3098812.
0.16	1.7	0.2	2.	0.1	1.8	2005.	27208.
4.94	52.8	16.4	139.5	14.6	126.8	432452.	3410919.
0.16	1.2	0.3	2.5	0.2	1.5	2715.	29948.
4.31	47.2	15.3	138.9	13.7	126.3	363412.	3414075.
0.11	1.1	0.3	2.6	0.2	1.4	2358.	29976.
5.28	55.9	12.2	109.2	11.3	101.1	318758.	2709606.
0.16	1.7	0.3	2.2	0.2	1.3	2248.	23791.
5.09	59.	13.5	126.7	11.7	113.1	326610.	3072525.
0.21	1.7	0.2	2.3	0.2	1.8	2119.	26977.
4.93	55.3	11.1	99.4	9.9	85.7	364931.	3352527.
0.16	1.7	0.4	2.2	0.2	1.2	2573.	29436.
4.77	55.4					266040.	2671706.
0.21	1.7					2069.	23458.
4.45	47.6					306582.	2965861.
0.13	1.1					2923.	26041.

(a) Dados obtidos no Finnigan 9500.

(b) Dados obtidos no Varian 3700.

As curvas da figura 5.4 sugerem que o comportamento do 1,2 DBE não é linear e que as sensibilidades dos dois DIC usados são diferentes.

Aplicamos a técnica de análise das correlações $R_a \times R_m$ a partir dos parâmetros $(A_{corr}/m) \times C$; as A_{corr}/m e h/m estão representadas na figura 5.5. Nesta figura as curvas C e D indicam que as áreas obtidas manualmente são os dados mais confiáveis. Conforme as tabelas 5.5, 5.7 e a figura 5.4, as correspondentes $R_a \times R_m$ não são retas.

5.2 - Estudos de $R_h \times C$ para misturas de 1,2 DBE, 1B-C5, 1,2DBP, e 3 BM

Com os mesmos critérios usados para os perhaletos estudamos um parâmetro equivalente a R_a , a Razão das Alturas dos Picos, R_h , versus a concentração de cada composto. As soluções usadas estão na tabela 5.8, junto com os respectivos R_h ; na figura 5.6 estão reproduzidos os picos do cromatograma obtido para a solução mais diluída. Usamos R_h porque os picos não eram adequados para cálculo manual de áreas e não dispúnhamos do integrador eletrônico. Foi possível usar as alturas porque isotermicamente as larguras dos picos permaneceram constantes.

Foram plotadas as curvas $R_h \times C$ (figura 5.7) e as correspondentes $(h_{corr}/m) \times C$ (h_{corr} = altura corrigida para 10^{-11} AFE), que estão na figura 5.8. A figura 5.8 foi construída a partir dos dados da tabela 5.9. Estes resultados indicam forte dependência da resposta do 3 BM com a concentração e uma aparente não linearidade para o 1,2 DBE (linha tracejada na figura 5.7); esta não linearidade é confirmada pela regularidade de comportamento dos pares 1,2 DBE - nC-10, demonstrada na figura 5.8.

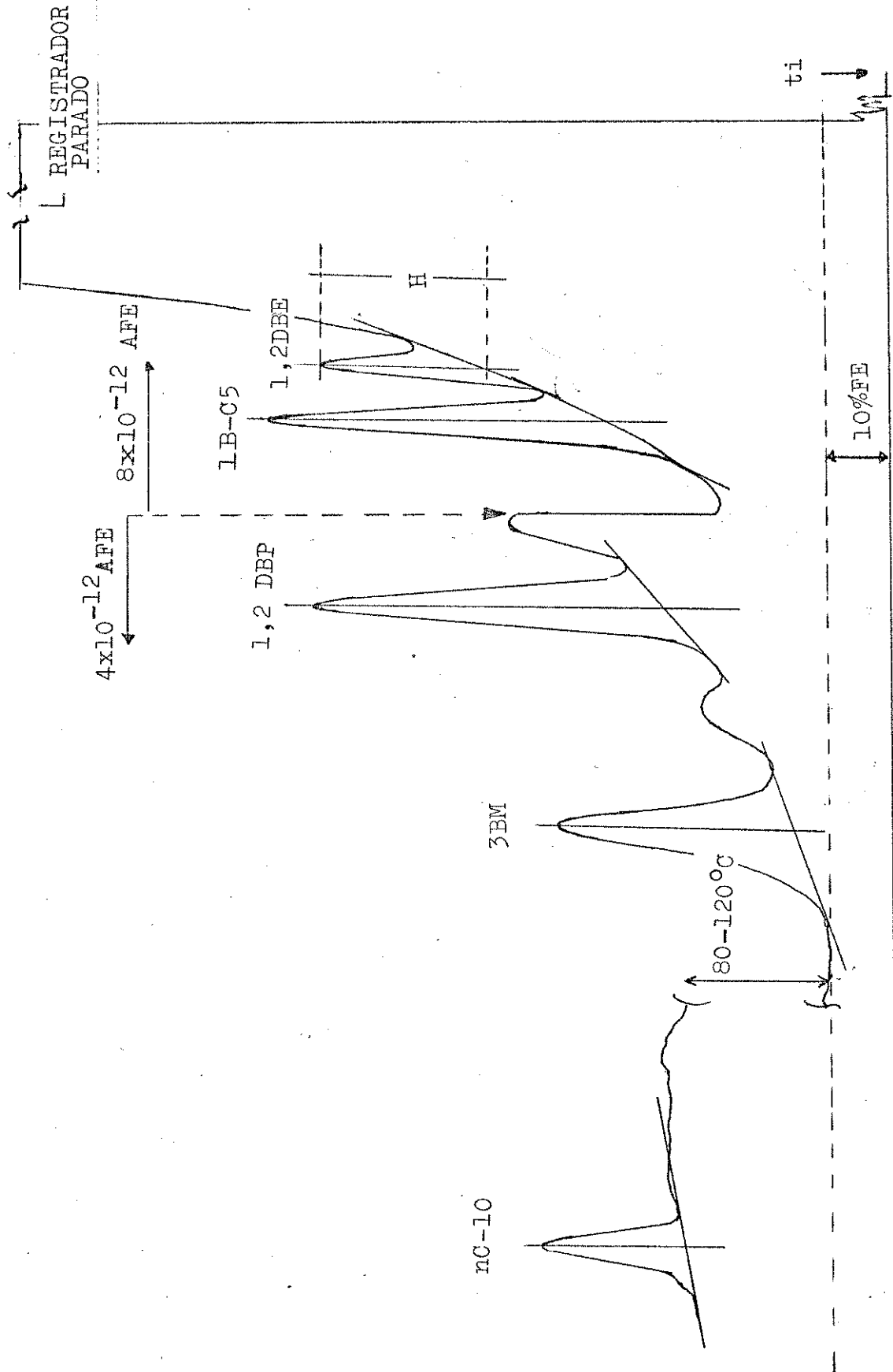


Figura 5.6 - Cromatograma típico para os estudos de $R_H \times C$ para quatro $C_xH_yX_z$.
 1,2 μ L da solução mais diluída da tabela 5.8. Coluna de Apiezon L.
 80-120°C, 10°C/min. $F = 30$ ml/min; veloc. papel = 3 cm/min.

Tabela 5.8 - Concentrações (mg/ml) e Rh para Rh X C

Solução	1,2 DBE		1B-C5		1,2 DBP		3 BM	
	-C-	RH	-C-	RH	-C-	RH	-C-	RH
P 4.1	2.70	2.769	1.810	5.269	2.400	2.455	5.110	1.108
4.2	1.35	2.667	0.905	5.121	1.200	2.424	2.555	1.121
4.3	0.68	2.588	0.452	5.059	0.600	2.412	1.2775	1.235
4.4	0.34	2.647	0.226	5.059	0.300	2.412	0.6388	1.235
4.5	0.17	2.575	0.113	5.126	0.150	2.462	0.3194	1.319
4.6	0.0850	2.408	0.0566	4.857	0.075	2.408	0.1597	1.461
4.7	0.0425	2.564	0.0283	5.436	0.0375	2.872	0.0798	1.949
		2.222		4.889		2.578		1.778

Tabela 5.9 - Valores de Rh/m para Ra X C

P.I.	1.2DBE	1B-C5	1.2DBP	3BM
35.7	5.71	16.21	5.69	1.21
0.6	0.05	0.11	0.05	0.02
36.3	5.43	15.56	5.56	1.21
1.1	0.07	0.13	0.08	0.03
35.8	5.42	15.86	5.63	1.39
1.1	0.07	0.13	0.08	0.03
36.3	5.51	15.86	5.69	1.37
1.1	0.07	0.13	0.08	0.03
33.5	5.02	15.03	5.45	1.37
1.1	0.13	0.21	0.08	0.03
41.7	5.74	17.52	6.56	1.87
0.9	0.1	0.18	0.12	0.03
33.9	4.9	15.75	6.22	1.98
1.7	0.2	0.31	0.23	0.11
39.1	4.8	16.34	6.44	2.09
1.8	0.2	0.31	0.12	0.05

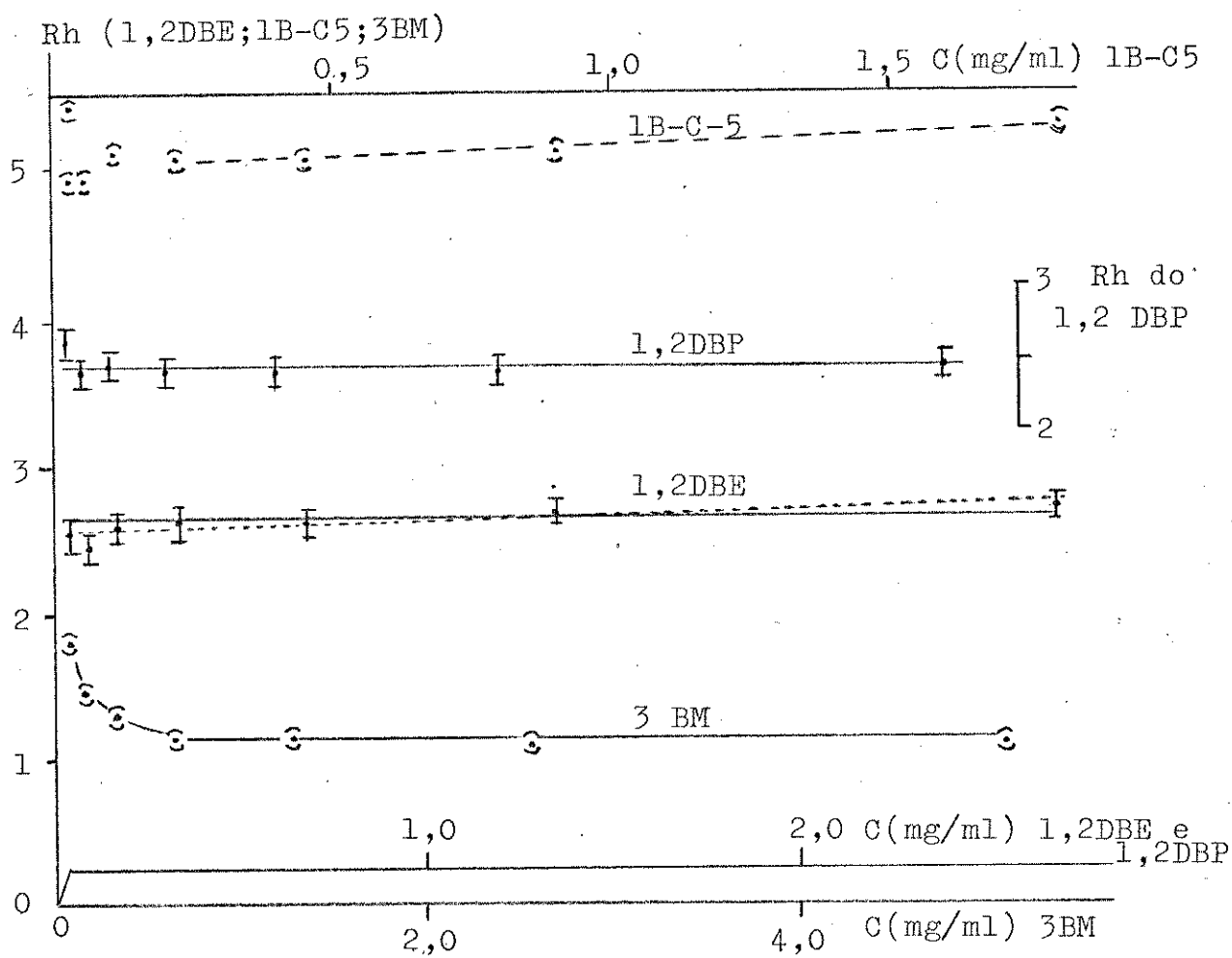


Figura 5.7 - Curvas Rh X concentração para quatro $C_xH_yX_z$.

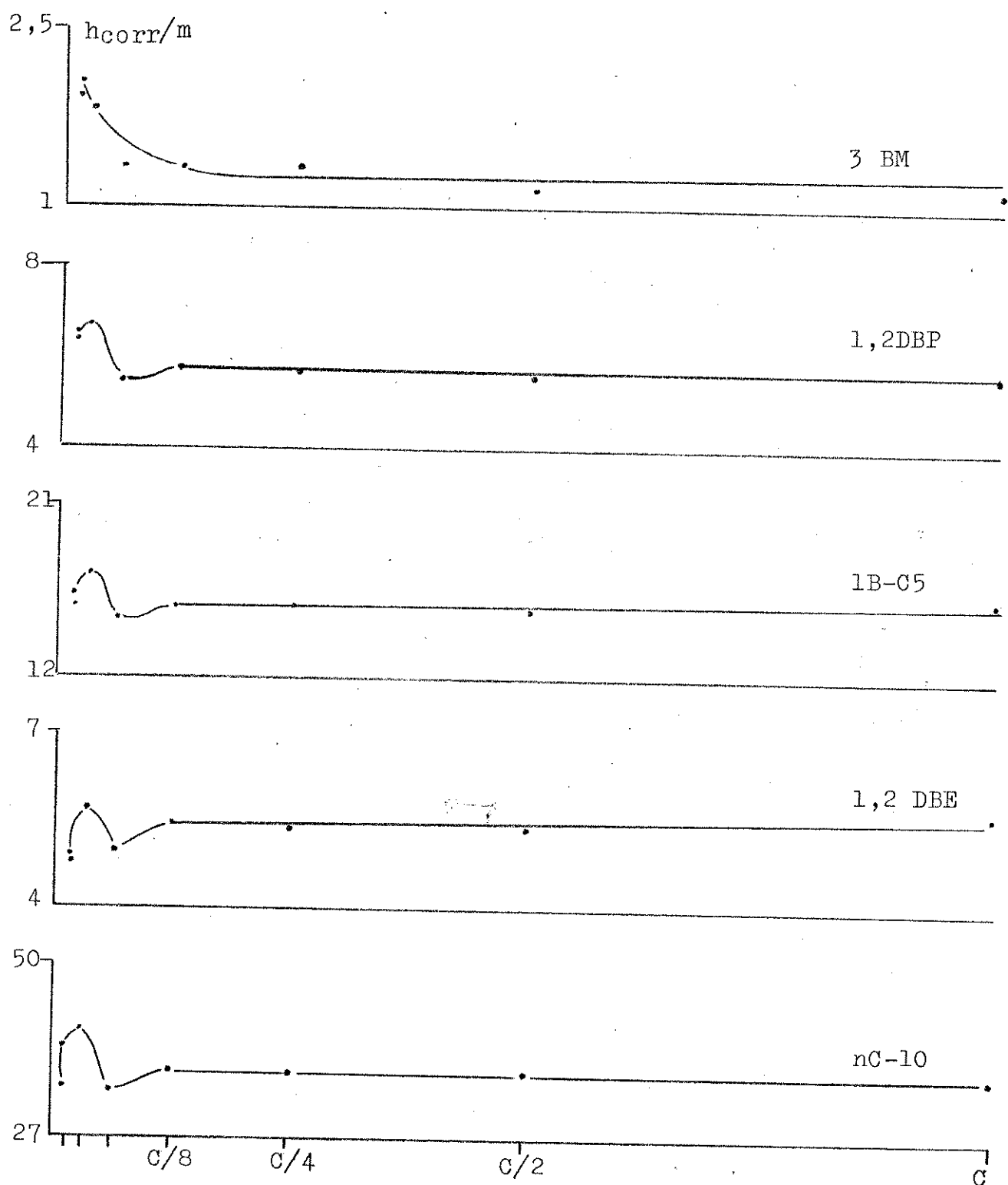


Figura 5.8 - Resultados de Rh X C para quatro $C_xH_yX_z$.

5.3 - Conclusões sobre o MPI

1) O 1,2 DBE tem comportamento não linear para $R_a \times R_m$, confirmado por experimentos isolados. Os outros três compostos, representantes das classes definidas no capítulo 4, comportam-se linearmente.

2) Pode-se quantificar o 1B-C5, o 1,2 DBP e o 3 BM com equações das retas $R_a \times R_m$; o 1,2 DBE só poderia ser quantificado com interpolações gráficas.

3) O 3 BM só tem comportamento linear até a concentração de 0,30 mg/ml, o que torna o seu comportamento similar aos dos perhaletos.

4) A não linearidade do 1,2 DBE e o desvio de linearidade observado para o 3 BM sugerem que o aumento do número de átomos de halogênio, e conseqüente diminuição do de hidrogênios, provoca tais dependências dos Fatores de Resposta no DIC, com a concentração. Isto seria condizente com a explicação da diminuição do número de radicais GH, que diminui o número de ions a serem coletados, de acordo com Bocek e Janak^(7.).

CONCLUSÕES FINAIS

1) Os resultados obtidos com os halogenados hidrogenados e não hidrogenados podem ser subdivididos em classes e que algumas delas são caracterizadas por relações lineares que permitem a identificação tentativa dos seus compostos.

2) As classes podem ser tentativamente identificadas - com estudo muito cuidadoso nos casos de relações não lineares - o que pode ser constituir na base da Análise de Grupos para os halogenados estudados.

3) Os parâmetros quantitativos, derivados com o MPI, equação da reta $R_a \times R_m$ e o valor constante de $(R_a/R_m) \times C$ ou o seu coeficiente angular quando ela é linear (caso de $R_a \times R_m$ não linear) são características dos compostos e permitiriam uma boa complementação das identificações baseadas nos dados de retenção.

4) A seleção de dados de retenção tem que ser muito bem fundamentada, e o parâmetro D_t por nós derivado, associado ao uso do Teste t provou ser um critério adequado. De outro modo, as identificações são muito perigosas, como demonstrado para uma suposta correlação linear entre t_R e n° de carbonos para a série $Br(CH_2)_nBr$ - vide figura 5.24.

5) Os métodos de análise quantitativa, MPE e MPI, parecem ser igualmente aplicáveis para as quantificações, embora existam restrições para os dois : a escolha do padrão interno para o primeiro e o grande número de dados necessário para se poder definir o segundo. No presente caso, como o nC-10 mostrou-se um padrão adequado, damos preferência ao MPI. Nos casos de análises de alta precisão aconselhamos o uso dos dois métodos.

6) Os métodos quantitativos só devem ser aplicados depois de se ter um conhecimento preliminar que permita avaliar as composições das amostras, para se poder construir curvas de calibração ($Acorr \times m$ ou $R_a \times R_m$) com soluções padrão de composição similar às das amostras. Este cuidado é essencial, dadas as dependências dos parâmetros quantitativos com a concentração.

7) Ao usar o MPI é essencial utilizarem-se dos parâmetros $(R_a/R_m) \times C$ e $(A_{corr}/m) \times C$. De outra forma, desvios da linearidade de $R_a \times R_m$, ou linearidades aparentes dificilmente poderiam ser detectados.

8) Usando o MPI e programação de temperatura, e mesmo com o uso de integradores eletrônicos, se as injeções forem feitas com seringas, não se pode esperar mais do que 3% de confiabilidade, em termos de EDPR, nas faixas em que $R_a \times R_m$ é linear. Esta é a precisão aproximada do método cromatográfico (preparo das amostras até a detecção) se admitirmos que a integração eletrônica encerra menos de 0,4% de EDPR. Para áreas calculadas por triangulação, MPI e MPE, admite-se cerca de 5% de EDPR.

9) Os métodos desenvolvidos foram aplicados a algumas misturas originadas por aquecimento de soluções de CBr_4 em CCl_4 e por irradiação de soluções de Br_2 em CBr_4 . Os resultados indicam que eles são confiáveis para tais análises.

10) A falta de regularidade de comportamento entre compostos indica que não é possível o uso do recurso de admitir um Fator de Resposta similar para compostos de estruturas similares e, partindo disto, extrapolar quantificações. Isto é particularmente importante para compostos que contêm mais de um átomo de halogênio - vide os comportamentos do 4CE e do 1,2 DBE - o que implica na necessidade deles serem estudados caso a caso.

11) As dependências de $R_a \times R_m$ com as concentrações da amostra sugerem várias aplicações dos estudos realizados, todas de relevância científica. Uma delas é o estudo detalhado dos métodos cromatográficos convencionais de análise de traços de perhalogenados, por causa das irregularidades que constatamos nas nossas soluções mais diluídas. Outro campo interessante é o estudo de como a cinética de queima de hidrocarbonetos na chama de um DIC pode ser alterada pela presença de perhalogenados. Um terceiro interesse, relevante em Química Analítica e em Cromatografia, é desenvolver um método computacional que descreva as relações não lineares $R_a \times R_m$ observadas, e que estabeleça a relação entre os fatores de resposta da amostra e do padrão interno. O estudo de possíveis interações entre os compostos e a coluna cromatográfica também poderia ser tentado, utilizando-se perhalogenados radiomarcados e avaliando-se a variação da atividade total da amostra, após ela ter sido cromatografada,

A P Ê N D I C E

PROGRAMAS DESENVOLVIDOS E USADOS PARA OS CÁLCULOS

Programa	Aplicação
P002/01	Cálculo de concentrações sucessivas : a 1 ^a a partir de massa, EDP e volume, EDP; as demais por diluições sucessivas, pelo método da Adição de Volumes Fixos.
P003/01	Cálculo de concentrações pelo método da Adição de Volumes Fixos.
P004/01	Cálculo de concentrações por diluições sucessivas : a partir da 1 ^a solução, ou da solução anterior à a ser obtida.
P005/01	Cálculo de Rm, EDP e DP% a partir de concentração, EDP e volume, EDP
P006/01	Cálculo de áreas, EDP por $A = h \times W.5$ e de Ra, EDP relativamente a um padrão; usa os EDP de h e W.5; o pico do padrão deve ser <u>de</u> <u>finido</u> .
P007/01	Cálculo de massa injetada, a partir de volume, EDP e concentração, EDP
P010/01	Cálculo de áreas, EDP por $A = h \times w.5$; usa h, EDP e W.5, EDP.
P011/01	Cálculo de (Acorr/m), EDP e de (Ra/Rm), EDP a partir de áreas manuais, EDP , e de Rm, EDP.
P012/01	Cálculo de Acorr e de Ra a partir de áreas obtidas eletronicamente.
P013/01	Cálculo do parâmetro Dt ($Dt = t_R(x) - t_R(PI)$), e de parâmetros derivados.
P014/01	Exprime a confiabilidade de dados, pelo Teste "t" de Student; calcula EDP% dos dados selecionados.

```

5:PRINT "PRGM
  NO P002/01"
6:PRINT "*****
*****"
10:PRINT "TO SE
  T DEC"
15:INPUT "COMPO
  STO=",L$
20:INPUT "N=,S=
  ",A,B
30:INPUT "V=,S=
  ",C,D
40:E=A/C
50:F=J((B/A)^2+
  (D/C)^2)
60:A=E, B=F
70:PRINT L$;" :
  C. IN E SR"
75:PRINT A,B
80:PRINT "."
90:INPUT "IR.V.
  ,NO. SOL.",C,
  G
100:H=21
110:FOR I=1TO G
120:H=H+1
121:BEEP 1
125:PAUSE "SOL.
  NO.";I
130:INPUT "1:1ST
  C;2:LAST C"
  ,J
140:IF J=1GOTO 2
  10
160:PAUSE K$
170:INPUT "Y=,X=
  ",D,E
180:A(H+G)=(D/(D
  +E))*A(H+G-1
  )
190:A(H)=J((A(H-
  1)^2+((D^2+D
  *E+1)/(D+E))
  *C^2)
200:GOTO 240
210:INPUT "Y=,X=
  ",D,E

```

```

220:A(H+G)=(D/(D
  +E))*A
225:IF E=0GOTO 2
  35
230:A(H)=J((B)^2
  +((D^2+D*E+1
  )/(D+E))*C^2
  )
231:GOTO 240
235:A(H)=B
240:A(H+2G)=A(H+
  G)*A(H)
250:A(H+3G)=1000
  *A(H)
255:NEXT I
260:H=H-G
280:GOSUB 380
285:INPUT "NO. DE
  CIMAIS=";Q
286:PRINT "."
288:PRINT "RESUL
  T."
290:FOR P=18TO 2
  1
300:PRINT "*"
  ;A$(P)
305:PRINT "."
310:FOR M=1TO G
320:Q=Q+1
340:A(Q)=INT (A(
  Q)*10^Q+.5)/
  (10^Q)
350:PRINT A(Q)
355:PRINT "."
360:NEXT M
370:NEXT P
375:END
380:PRINT "*" ;L$
  ;" : C E SR"
385:FOR N=1TO G
390:H=H+1
410:PRINT A(H+G)
430:PRINT A(H+2G
  )
435:PRINT "."
440:NEXT N
450:Q=21
460:RETURN

```

POO3/01

```

10: PRINT "TO SE
  T DEC"
15: INPUT "COMPO
  STO=",L$
20: INPUT "P1=S
  R1=",A,B
40: PRINT "P1 E
  SR1"
50: PRINT A,B
60: PRINT " "
70: PRINT "DATA
  F/ RA X C."
90: INPUT "IR.V.
  ,NO.SOL.",C,
  G
100: H=21
110: FOR I=1 TO 6
120: H=H+1
121: BEEP 1
125: PAUSE "SOL.
  NO.";I
130: INPUT "1:1ST
  C:2:LAST C"
  ,J
140: IF J=160 TO 2
  10
160: PAUSE K$
170: INPUT "Y=X=
  ",D,E
180: A(H+G)=(D/(D
  +E))*A(H+G-1
  )
190: A(H)=f((A(H-
  1)^2+(D^2+D
  *E+1)/(D+E))
  *C^2)
200: GOTO 240
210: INPUT "Y=X=
  ",D,E
220: A(H+G)=(D/(D
  +E))*A
225: IF E=0 GOTO 2
  35

```

```

230: A(H)=f((B)^2
  +((D^2+D+E+1
  )/(D+E))*C^2
  )
231: GOTO 240
235: A(H)=B
240: A(H+2G)=A(H+
  G)*A(H)
250: A(H+3G)=1000
  *A(H)
255: NEXT I
260: H=H-G
280: GOSUB 380
285: INPUT "NO.DE
  CIMAIS=",O
286: PRINT " "
288: PRINT "RESUL
  T."
290: FOR P=18 TO 2
  1
300: PRINT "*"
  ";A$(P)
305: PRINT " "
310: FOR M=1 TO 6
320: O=O+1
340: A(O)=INT (A(
  O)*10^Q+.5)/
  (10^Q)
350: PRINT A(O)
355: PRINT " "
360: NEXT M
370: NEXT P
375: END
380: PRINT "":L$
  ":" : C E SR"
385: FOR N=1 TO G
390: H=H+1
410: PRINT A(H+G)
430: PRINT A(H+2G
  )
435: PRINT " "
440: NEXT N
450: O=21
460: RETURN

```

POO4/01

```

10: INPUT "COMPO
  STO:NO.DE PJ
  ",P$,N
20: FOR M=1 TO N
30: A$(21)="C:MG
  /ML":A$(22)=
  "(IP%M)":A$(
  23)="EDP"
40: O=M+N
50: INPUT "P=,SR
  P=",A(M),A(O
  )
60: NEXT M
70: R=26
75: INPUT "NO.S0
  L.DIL=",Y
76: PRINT " SET
  DEC:RA X RM"
80: PRINT P$;"C
  E EDP"
90: Z=1:P=1:R=R+
  1:GOSUB 440
100: Z=1:P=.75:R=
  R+1:GOSUB 44
  0
110: FOR Z=2 TO N
120: R=R+1:P=1:
  GOSUB 440
125: NEXT Z
130: R=26
140: INPUT "NO.DE
  C",Q
150: PRINT " "
160: PRINT "RESUL
  T: RA X RM"
170: PRINT "
  ";A$(21)
175: PRINT "
  ";A$(22
  )

```

```

178: PRINT " "
180: FOR T=1 TO Y
190: R=R+1
200: A(R)=INT (A(
  R)*10^Q+.5)/
  (10^Q)
210: PRINT A(R)
230: A(R+3Y)=INT
  (A(R+3Y)*10^
  .5)/10
235: PRINT A(R+3Y
  )
240: NEXT T
250: PRINT " "
260: PRINT "
  ";A$
  (23)
265: PRINT " "
270: FOR S=1 TO Y
280: R=R+1
290: A(R)=INT (A(
  R)*10^Q+.5)/
  (10^Q)
300: PRINT A(R)
310: PRINT " "
320: NEXT S
330: END
440: A(R)=(P/(P+1
  ))*A(Z)
450: A(R+2Y)=f((A
  (Z+N)/A(2))^
  2+((P^2+P+1)
  /(P+1))*2.5E
  -7)
460: A(R+Y)=A(R)*
  A(R+2Y)
470: A(R+3Y)=1000
  *A(R+2Y)
480: PRINT A(R)
485: PRINT A(R+Y)
486: PRINT " "
490: RETURN

```

P005/01

```

10: R=26
20: A$(21)=" ( RM
   ): A$(22)="
   (DP%RM)": A$(2
   3)="EDP"
30: INPUT "COMPO
   STO: NO. DE RM
   ", P$: N
40: PRINT " RM P.
   ARA": P$: "."
50: PRINT "
   ": A$(21)
60: PRINT "
   ": A$(22)
70: PRINT "."
80: FOR M=1 TO N
90: INPUT "C COM
   P, EDP", A, B
100: INPUT "C NC1
   O, EDP", C, D
110: R=R+1
120: E=A/C: F=J((B
   /A)^2+(D/C)^
   2): G=1000*F:
   A(R)=E*F
121: GOTO 250
130: E=G
131: GOTO 270
140: NEXT M
150: PRINT "."
160: PRINT "
   ": A$(2
   3)
170: PRINT "."
180: R=26
190: FOR S=1 TO N
200: R=R+1
210: PRINT (INT (
   A(R)*10^3+.5
   )/(10^3))
220: PRINT "."
230: NEXT S
240: END
250: PRINT (INT (
   E*10^3+.5)/(
   10^3))
260: GOTO 130
270: PRINT (INT (
   E*10^3+.5)/(
   10^3))
280: GOTO 140

```

P006/01

```

10: PRINT "AREAS
   E RA PARA H
   E W.5 EM MM
   "
20: INPUT "CROMT
   .NO.=", A$
30: INPUT "NO. P
   ICOS=", N
40: INPUT "NO. P
   ICO PADRAO=",
   E
50: INPUT "DESV.
   ABS DE H E W
   =", C
60: A$(19)=" (ARE
   A)": A$(20)="
   ( DP )": A$(2
   1)="RA E DP"
80: R=22
90: FOR B=1 TO N
100: R=R+1
105: Q=R+N: D=R+2N
110: INPUT "ALT=",
   W5=: A(R), A(
   Q)
120: INPUT "FATOR
   CORRECAO=",
   A(D): A(D)=A(
   D)/100
130: NEXT B
140: R=22
150: PRINT "CROMT
   .NO.=": A$
160: PRINT "."
170: PRINT "NO. DE
   PICOS=": N
180: PRINT "."
190: PRINT A$(19)
   : " ": A$(20)
200: FOR F=1 TO N
210: R=R+1: G=A(R)
   : H=A(R+N):
220: A(R)=G*H*A(R
   +2N)
230: A(R+N)=(J((C
   /G)^2+(C/H)^
   2))*A(R)
240: IF F=ELET J=
   A(R): K=A(R+N
   )
250: PRINT A(R), A
   (R+N)
260: NEXT F

```

```

270: INPUT "NO. DE
   C. P/AREA=", P
   : R=22: PRINT
   "."
275: PRINT "
   ": A$(19)
   )
280: PRINT "
   ": A$(20)
   )
284: PRINT "."
286: FOR L=1 TO N
288: R=R+1: M=A(R)
   : GOSUB 550
290: M=A(R+N):
   GOSUB 550
292: PRINT "."
294: NEXT L
296: R=22
300: FOR I=1 TO N
310: R=R+1: G=A(R)
   : H=A(R+N): A(
   R+2N)=G/J
320: A(R+3N)=(J((
   H/G)^2+(K/J)
   ^2))*A(R+2N)
330: NEXT I
340: R=22
345: PRINT A$(21)
350: FOR V=1 TO N
360: R=R+1
370: PRINT A(R+2N
   ), A(R+3N)
380: NEXT V
430: PRINT "."
440: PRINT "
   ": A$(21)
   : INPUT "NO. D
   EC. P/ RM=", P
450: PRINT "."
460: R=22
470: FOR O=1 TO N
480: R=R+1
490: M=A(R+2N):
   GOSUB 550
500: M=A(R+3N):
   GOSUB 550
505: PRINT "."
510: NEXT O
520: END
550: PRINT (INT (
   M*10^P+.5)/(
   10^P))
560: RETURN

```

```

5: PRGM "P007/01
"
10: R=26
20: A$(21)="MASS
A":A$(23)="(
EDP)":A$(22)
="(DPXM)"
30: INPUT "COMPO
STD, NO. MASS
",P$,N
40: PRINT " MASS
P/ ";P$
45: PRINT ". "
50: PRINT A$(21)
;A$(22);A$(2
3)
70: PRINT ". "
80: FOR M=1 TO N
90: INPUT "VOL.,
EDP",A,B
100: INPUT "CONC.
,EDP",C,D
120: E=A*C:F=J*((B
/A)^2+(D/C)^
2):G=1000*F:
H=E*F
121: PRINT INT (E
*10^4+.5)/(1
0^4)
130: PRINT INT (G
*10^4+.5)/(1
0^4)
131: PRINT INT (H
*10^4+.5)/(1
0^4)
140: PRINT ". "
150: NEXT M
160: END

```

```

5: PRINT "P008/
01": "REGR LI
NEAR"
10: "A": PAUSE "D
ADD"
20: FOR A=9 TO 14
30: A(A)=0
40: NEXT A
50: INPUT "X,Y",
X,Y
60: I=I+X
70: J=J+Y
80: K=K+X*X
90: L=L+X*Y
100: M=M+Y*Y
110: N=N+1
120: GOTO 50
130: "B": I=I/N: J=
J/N
140: K=K-N*I:I:L=
L-N*I*J
150: M=M-N*J*J
160: PRINT "REGR.
LINEAR P/"
170: PRINT " A
=M*X + B"
171: PRINT ". "
180: A=L/K: B=J-A*
I
190: PRINT "M=",A
:PRINT "B=",
B
200: PRINT "R=",L
/J(K*M)
210: PRINT " Y
IDEAL"
220: PRINT ". "
230: INPUT "X=";X
240: PRINT X,A*X+
B
250: GOTO 230
260: END

```

```

4:PRINT "PO10/
01"
5:INPUT "TABEL
A NO=",Z$
10:PRINT "ALTER
E LINHA 400"
:PRINT ".":
STOP
15:PRINT "TABEL
A T= ",Z$
20:INPUT "COMPO
STO=",A$
30:INPUT "NO PI
COS=",N
40:INPUT "EDP D
E H,W=",C
50:B=26:D=B
60:FOR E=1TO N
70:D=D+1:BEEP 1
:PAUSE "DADO
S DO ",A$
75:INPUT "H=,W=
",F,G
80:INPUT "FATOR
=",H:A(D)=F*
G*H/100:A(D+
N)=A(D)*(J((
C/F)^2+(C/G)
^2))
90:BEEP 2:PAUSE
"DADOS DO P.
INT"
100:INPUT "H=,W=
",I,J
110:INPUT "FATOR
=",K:A(D+2N)
=I*J*K/100:A
(D+3N)=A(D+2
N)*(J((C/I)^
2+(C/J)^2))
120:IF E=NPRI
NT "DEC.P/AREA"
:PRINT A$; "="
:PRINT A(D+
N):PRINT "P.
INT=":PRINT
A(D+3N)
130:NEXT E
140:INPUT "NO DE
C P/AREA=",M
142:D=B
145:PRINT "PARA
",A$:PRINT "
AREA/(EDP)"
150:FOR Q=1TO N
160:D=D+1:PRINT
(INT (A(D)*1
0^M+.5)/(10^
M))
170:PRINT (INT (
A(D+N)*10^M+
.5)/(10^M))
180:PRINT "."
190:NEXT Q
200:D=B
205:PRINT "AREA/
(EDP) P/ PI"
210:FOR P=1TO N
220:D=D+1:PRINT
(INT (A(D+2N
)*10^M+.5)/(
10^M))
230:PRINT (INT (
A(D+3N)*10^M
+.5)/(10^M))
240:PRINT "."
250:NEXT P
260:PRINT "."
262:PRINT "DEC P
/RA"
263:S=(A(D)/A(D+
2N))*J((A(D
+N)/A(D))^2+
(A(D+3N)/A(D
+2N))^2)
264:PRINT S
265:INPUT "DEC:R
A=",M
270:PRINT A$,"RA
/(EDP)"
275:D=B
280:FOR Q=1TO N
290:D=D+1:R=A(D
/A(D+2N):S=(
J((A(D+N)/A(
D))^2+(A(D+3
N)/A(D+2N))^
2))*R
300:PRINT (INT (
R*10^M+.5)/(
10^M))
310:PRINT (INT (
S*10^M+.5)/(
10^M))
320:PRINT "."
330:NEXT Q
400:PRINT # "D1TO
1":A(27)

```

Pos 1/01

```

10: INPUT "COMPO
    STO=", C$
20: INPUT "NO PI
    COS=", N:
    INPUT "DP% D
    G V=", J: J=J/
    100
30: R=20: D=R
40: FOR A=1 TO N
50: D=D+1: INPUT
    "A=, DP=", A(D
    ), A(D+N): H=D
    +2N: I=D+3N
60: INPUT "A PI=
    , DP=", A(H): A
    (I)
70: NEXT A
75: FOR P=1 TO 2
80: PRINT "A/M(D
    P): ", C$
90: D=R
100: FOR B=1 TO N
110: D=D+1: K=D+N
120: INPUT "V=", E
    : INPUT "C=", D
    P=", F: G: T=A(
    D)/(E*F)
130: S=T*(J*((A(D+
    N)/A(D))^2+J
    ^2+(G/F)^2))
140: IF D=R+1 BEEP
    1: PAUSE "DP
    A/M=", S:
    PAUSE "DP A/
    M=", S: INPUT
    "NO DEC=", M
160: PRINT (INT (
    T*10^M+.5)/(
    10^M))
170: PRINT (INT (
    S*10^M+.5)/(
    10^M))
180: PRINT ". "

```

```

190: A(D)=A(D+2N)
    : A(D+N)=A(D+
    3N)
200: NEXT B
210: IF P<2 LET C$
    ="P.I."
215: NEXT P
220: END
300: INPUT "COMP=
    ", C$: INPUT "
    N.PICOS=", N
310: R=20: D=R
320: FOR A=1 TO N
330: D=D+1: INPUT
    "RA=, DP=", A(
    D), A(D+N): H=
    D+2N: I=D+3N
340: INPUT "RM=, D
    P=", A(H): A(I
    )
350: NEXT A
360: PRINT A(D)/A
    (H)*J*((A(D+N
    )/A(D))^2+(A
    (I)/A(H))^2)
370: INPUT "DEC="
    , M
380: PRINT "RA/RM
    P/ ", C$: D=R
390: FOR P=1 TO N
400: D=D+1: S=A(D)
    /A(D+2N): T=S
    *J*((A(D+N)/A
    (D))^2+(A(D+
    3N)/A(D+2N))
    ^2)
410: PRINT (INT (
    S*10^M+.5)/(
    10^M))
420: PRINT (INT (
    T*10^M+.5)/(
    10^M))
430: PRINT ". "
440: NEXT P

```

cdpa P013/01

```

5:PRINT "P012/
01"
10:INPUT "COMPO
STO=",C$
20:INPUT "NO PI
COS=",N:
INPUT "DP%DO
V=":K=K/10
D
30:R=26:D=R
40:FOR A=1TO N
45:D=D+1:INPUT
"A(SUB)=,FAT
OR=",A(D),S:
A(D)=A(D)*S
50:Q=D+N:INPUT
"A(PI)=,FATO
R=",A(Q),S:A
(Q)=A(Q)*S
60:NEXT A
65:PRINT "SET D
EC:SUBST/PI"
:PRINT A(D):
PRINT A(D+N)
:INPUT "DEC
P/AREA=",N:D
=R
70:FOR P=1TO 2
75:IF P=2LET C$
="P.I.":R=R+
N
80:PRINT "ACORR
P/":C$
90:D=R
100:FOR B=1TO N
110:D=D+1:PRINT
(INT (A(D)*1
0^M+.5)/ (10^
N)):PRINT "
":IF P=1LET
A(D+2N)=A(D)
/A(D+N)
120:NEXT B
140:NEXT P

```

```

150:D=R:PRINT "D
EC P/ RA=":
PRINT A(D+2N
):INPUT "DEC
P/ RA=",M:
INPUT "COMPO
STO=",C$:D=R
-N
155:PRINT "RA P/
",C$
160:FOR E=1TO N
170:D=D+1:PRINT
(INT (A(D+2N
)*10^M+.5)/ (
10^N)):PRINT
"
180:NEXT E
190:R=R-M:D=R
195:PRINT "DADOS
P/ A/M ":
PRINT ".":
PRINT "A/M(E
DP) P/":C$
200:FOR F=1TO N
210:D=D+1:INPUT
"VOL=",L:
INPUT "CONC=
,DP=",I,J:
GOSUB 250
220:NEXT F
230:IF D=R+MLET
C$="P.I.":
GOTO 195
240:END
250:T=A(D)/(L*I)
:U=T*I/(K/L)
^2+(J/I)^2)
260:BEEP 2:PAUSE
U:PAUSE U
270:INPUT "DEC P
/ A/M=":M
280:PRINT (INT (
T*10^M+.5)/ (
10^M)):PRINT
(INT (U*10^M
+.5)/ (10^M))
290:RETURN

```

```

10:D=15:INPUT "
NO.DE TR",B:
INPUT "TR DO
PI=",C:
INPUT "TR RE
F =",F
15:INPUT "EDPR
ESCALA=",I
20:FOR A=1TO B
30:E=D+A
40:INPUT A(E)
45:A(E)=A(E)-F:
IF E=D+1GOTO
240
46:H=J*(1+I/100
):A(B+E)=H+A
(E)
50:A(2B+E)=LOG
ABS (A(B+E))
60:A(3B+E)=A(B+
E)/C
80:NEXT A
90:A=0:G=D
95:PRINT "TR RE
F =",F:PRINT
"
100:PRINT K$:
PRINT "
110:A=A+1
120:E=D+A
125:PRINT INT (A
(E)*10^3+.5)
/(10^3)
130:IF A<BGOTO 1
10
140:A=0
145:D=E
150:IF E<=B+G
GOTO 210
160:IF E<=2B+G
GOTO 220
170:IF E<=3B+G
GOTO 230
180:D=15
190:K$="DT=TR-P"
200:END
210:K#=L$:GOTO 1
00
220:K#=M$:GOTO 1
00
230:K#=N$:GOTO 1
00
240:J=ABS A(E):
GOTO 46

```

P014/01

```

10: INPUT "COMPO
STO=", C$
20: INPUT "NO PI
COS=", N:
INPUT "DP% D
O V=", J: J=J/
100
30: R=20: D=R
40: FOR A=1 TO N
50: D=D+1: INPUT
"A=", DP=", A(D
), A(D+N): H=D
+2N: I=D+3N
60: INPUT "A PI=
, DP=", A(H): A
(I)
70: NEXT A
75: FOR P=1 TO 2
80: PRINT "A/M(D
P)": , C$
90: D=R
100: FOR B=1 TO N
110: D=D+1: K=D+N
120: INPUT "V=", E
: INPUT "C=", D
P=", F, G: T=A(
D)/(E*F)
130: S=T*(J((A(D+
N)/A(D))^2+J
^2+(G/F)^2))
140: IF D=R+1 BEEP
1: PAUSE "DP
A/M=", S:
PAUSE "DP A/
M=", S: INPUT
"NO DEC=", M
160: PRINT (INT (
T*10^M+.5)/(
10^M))
170: PRINT (INT (
S*10^M+.5)/(
10^M))
180: PRINT "., "

```

```

190: A(D)=A(D+2N)
: A(D+N)=A(D+
3N)
200: NEXT B
210: IF P<2 LET C$
="P. I."
215: NEXT P
220: END
300: INPUT "COMP=
", C$: INPUT "
N, PICOS=", N
310: R=20: D=R
320: FOR A=1 TO N
330: D=D+1: INPUT
"RA=", DP=", A(
D), A(D+N): H=
D+2N: I=D+3N
340: INPUT "RM=", D
P=", A(H), A(I
)
350: NEXT A
360: PRINT A(D)/A
(H)*J((A(D+N
)/A(D))^2+(A
(I)/A(H))^2)
370: INPUT "DEC="
, M
380: PRINT "RA/RM
P/ ", C$: D=R
390: FOR P=1 TO N
400: D=D+1: S=A(D
)/A(D+2N): T=S
*J((A(D+N)/A
(D))^2+(A(D+
3N)/A(D+2N))
^2)
410: PRINT (INT (
S*10^M+.5)/(
10^M))
420: PRINT (INT (
T*10^M+.5)/(
10^M))
430: PRINT "., "
440: NEXT P

```

B I B L I O G R A F I A

1. ABEDINZADEH, Z. /et. al./ The isotope and phase effects associated with thermal neutron capture in halomethanes. Radiochim. Acta, 12: 4-11, 1969.
2. ACTON, F. S. Analyzing straight line data. J. Chem. Educ., 30: 128-133, 1953.
3. BACCAN, Nivaldo /et. al./ Química analítica quantitativa elementar. São Paulo, Edgard Blücher; Campinas, Unicamp, 1979.
4. BALL, D.L.; HARRIS, W.E.; HABGOOD, H.W. Experimental evaluation of indeterminate error in height-width and height only measurements of chromatographic peaks. Anal. Chem., 40: 129-134, 1968.
5. BERK, Ben. Determination of fumigant gases by gas chromatography. J. Agr. Food. Chem., 13(4): 373-377, 1965.
6. BERTRAN, C.A.; VALENTE, A.L.P. /et. al./ Métodos de identificação de compostos bromados por cromatografia gasosa. Campinas, Unicamp, 1984. Trabalho apresentado na 36ª Reunião Anual da SBPC, 4 a 11 jul., São Paulo.
7. BOCEK, P. & JANAK, J. Flame ionisation detection. Chromatogr. Rev., 15: 111-150, 1971.
8. BURK, J. & JOHNSON, L. Investigations in the use of the micro-coulometric gas chromatograph for pesticide residue analysis. J. Assoc. Off. Anal. Chemists, 45(2): 348-354, 1962.
9. _____ & HOLSWALDE, W. A gas chromatographic column for pesticide residue analysis: retention times and response data. J. Assoc. Off. Anal. Chemists, 49(2): 374-385, 1966.

10. CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.
11. CLOWER, M. Modification of the ADAC method for determination of fumigants in wheat. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63(3): 539-545, 1980.
12. COLLINS, K.E.; ROBINSON, G.D.; COLLINS, C.H. Recoil and charging contributions to organic incorporation of radiobromine atoms following neutron activation. J. Phys. Chem., 76: 3331-3336, 1972.
13. DEANS, D. R. Accurate quantitative gas chromatographic analysis. Chromatographia, 1: 187-194, 1968.
14. ETTRE, L.S. & ZLATKIS, A. The practice of gas chromatography. New York, Wiley, 1967. Cap.9.
15. GROB, Robert L. Modern practice of gas chromatography. New York, Wiley, 1977. p. 113-150.
16. HARSCH, D.E.; CRONN, D.R.; SLATER, W.R. Expanded list of halogenated hydrocarbons measurable in ambient air. J. Air Pollut. Control. Assoc., 29(9):975-976, 1979.
17. HILD, S.L.E.; MOLINARI, M.A.; VIDELA, G.J. Gas chromatographic analysis of the products of Gamma-induced Reaction between H_2 and CCl_4 . Chromatographia, 6: 440, 1973.
18. KAISER, R. Errors in chromatography. Chromatographia, 4: 123-125; 215-219; 361-365; 479-484, 1971.
19. KALOS, G.J.; ALBE, W.R.; SOLOMON, R.A. On column gas chromatography of chloromethyl methyl ether at one part-per-billion level in ambient air. Anal. Chem., 49: 1817, 1977.

20. KAZANJIAN, A.R. & LIBBY, W.F. Nature oh the chemical reactivity of radiobromine atoms produced by isomeric transition. J. Chem. Phys., 42(8): 2778-2783, 1965.
21. KING, J.R.; von WINDEGUTH, D.L.; BURDITH, JR., A.K. An electron capture gas chromatographic method for determination of residues of 1,2 Dibromoethane in fumigated grapefruit. J. Agr. Food Chem., 28(6): 1049-1052, 1980.
22. LEATHARD, D.A. & SHURLOCK, B.C. Identification techniques in gas chromatography. London, Wiley, cl970.
23. McNAIR, H.M. & BONELLI, E.J. Basic gas chromatography. 5. ed. Berkeley, Varian, 1969. p. 123-168.
24. MURTA, A.L.M. Análises cromatográficas de misturas de compostos $C^XCl_yBr_z$ ($x=1$ e 2) ativos ou sem atividade. Campinas, Unicamp/Instituto de Química, 1982. Tese (Doutorado)
25. ROBINSON JR., G.D. Chemical effects of nuclear transformations of bromine in Br_2 - CCl_4 solutions. State University of New York, Buffalo, USA, 1970. Tese (Doutorado)
26. ROGOZINSKI, M. Subtraction gas chromatography of labile halogen compouns. J. Gas. Chromatogr., 2(5):163, 1964.
27. SHATKAY, A. Comparison of different methods of quantitative analysis employing gas-liquid chromatography. J. Chromatogr., 198: 7-22, 1980.
28. _____. Effect of concentration on the internal standards method in gas-liquid chromatography. Anal. Chem., 50: 1423-1429, 1978.

29. SHATKAY, A. & FLAVIAN, S. Unrecognized systematic errors in quantitative analysis by gas-liquid chromatography. Anal. Chem., 49: 2222-2228, 1977.
30. SIUDA, J.F.; DE BERNARDIS, J.F.; CAVESTRI, R.C. Gas chromatographic detection of naturally occurring halogenated compounds derived from marine organisms. J. Chromatogr., Food-Drugs Sea Proc. /Conf./, 3rd, p. 281-290, 1972.
31. SUPINA, W. R. The packed column in gas chromatography. Bellefonte, Supelco, c1974.
32. TADMOR, J. Applications of isotopic exchange in gas chromatography. J. Anal. Chem., 36: 1565, 1964.
33. A USER' S GUIDE TO CHROMATOGRAPHY; gas liquid TLC. Morton Grove, c1976.
34. WILLIAMS, A.F. & MURRAY, W.J. The accuracy of gas chromatography. Talanta, 10: 937-957, 1963.
35. Yancey, J. A. Guide to stationary phases for gas chromatography. 12. ed. North Haven, Analabs, c1979.