

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Analítica

**MODIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM
PROTÓTIPO PARA USO EM SISTEMA DE DETECÇÃO POR
EMIÇÃO ATÔMICA PARA CROMATOGRAFIA GASOSA**

Ana Claudia Lemes
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO LUIZ PIRES VALENTE

Campinas, julho de 2001

UNIDADE 3e
Nº CHAMADA UNICAMP
L543m
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 50152
PROC 16-837102
C _____ DX _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 31/07/02
Nº CPD _____

CM00171189-B

BIB ID 255864

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

L543m Lemes, Ana Claudia
Modificação, caracterização e avaliação de um protótipo para uso em sistema de detecção por emissão atômica para cromatografia gasosa / Ana Claudia Lemes. – Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Antonio Luiz Pires Valente.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Plasma induzido por microondas. 2. Organoalogenados. 3. Detecção seletiva.
I. Valente, Antonio Luiz Pires. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico este trabalho:

*Aos meus pais
pelo exemplo de determinação
na busca de seus objetivos*

*A Leonardo
pelo incentivo, carinho e
compreensão em todos os momentos.*

Agradecimentos

Ao prof Dr. Fabio Augusto pelas sugestões e críticas (e primeiro trabalho de desenvolvimento do protótipo usado neste estudo).

Ao prof. Dr. Yamato Miyao, pela colaboração na recuperação da cavidade ressonante e por sugestões que não tivemos oportunidade de implementar.

Postumamente, ao Prof. Henrique Bergamin Filho, pelo incentivo com esta linha de trabalho e pela sugestão e disponibilização da lente cilíndrica utilizada neste trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração prestada durante este período, especialmente ao Sr. Mario Toma, pela execução dos componentes projetados.

Ao pessoal do laboratório de Cromatografia Gasosa, Cássio, Gláucia, Alexandre, Ana Maria, Rogério, Altair e Ana Lúcia, pelo incentivo e paciência durante estes anos de trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pelos suportes financeiros que viabilizaram o projeto.

Ao Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente pela orientação, exemplo e amizade durante todos estes anos de Iniciação Científica e Mestrado.

MODIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM PROTÓTIPO PARA USO EM SISTEMA DE DETECÇÃO POR EMISSÃO ATÔMICA PARA CROMATOGRAFIA GASOSA

Ana Cláudia Lemes e Antonio Luiz Pires Valente

Palavras-chave: emissão atômica, cromatografia gasosa, organoalogenados

Um protótipo de um Detector por Emissão Atômica para Cromatografia Gasosa baseado no Plasma Induzido por Microondas (PIM) foi usado para caracterizar a detecção de hidrocarbonetos halogenados. Todas as detecções foram realizadas monitorando-se as linhas de emissão de Carbono em 247,9 nm, Cloro em 479,5 nm e Flúor em 685,6 nm. Foram testados três arranjos para focalização do feixe de plasma na fenda de entrada do espectrômetro; estes arranjos eram baseados num feixe de fibras ópticas, ou numa lente biconvexa, ou numa lente cilíndrica. São apresentados estudos comparativos da sensibilidade, seletividade e detectabilidade do PIM com aquelas do detector por captura de elétrons. Para melhorar o desempenho do PIM, uma mini-tocha de plasma foi projetada, construída e testada. Esta tocha permite dois fluxos concêntricos de gases; o fluxo externo, que pode ser de Hélio ou Argônio, protege a parede interna da cela de ataque pelos fragmentos energéticos gerados no plasma.

Conclui-se que o PIM pode apresentar sensibilidades e detectabilidades similares ou melhores do que as do detector por captura de elétrons, com a vantagem de ser altamente seletivo para cloro e flúor. Como o PIM também é altamente sensível na linha de carbono, conclui-se que ele favorece a análise de amostras em que hidrocarbonetos e compostos halogenados sejam os analitos. Relativamente à mini-tocha, os estudos mostraram que ela aumenta o tempo de vida da cela de detecção e permite a análise de grandes volumes de amostras cromatográficas sem evidências de perda de estabilidade do plasma.

MODIFICATION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF A PROTOTYPE FOR USE IN ATOMIC EMISSION DETECTION-GAS CHROMATOGRAPHY

Ana Claudia Lemes e Antonio Luiz Pires Valente

Key-words: atomic emission, gas chromatography, halogenated compounds

A prototype of an Atomic Emission Detector for Gas Chromatography based on Microwave Induced Plasma (MIP) was used to characterize the detection of halogenated hydrocarbons. All detections were accomplished through the monitoring of the emission lines of carbon at 247.9 nm, chlorine at 479.5 nm and fluorine at 685.6 nm. Three arrangements for focusing the plasma emission onto the spectrometer entrance slit were tested; these arrangements were based either on a bundle of optical fibers, a biconvex lens or a cylindrical lens. Comparative studies of MIP sensitivity, selectivity and detectability with those of an Electron Capture Detector are presented. In order to improve the MIP performance, a mini-torch was projected, built and tested. The mini-torch allows two concentric gas flows into the quartz detection cell. The outer flow, which may be of Helium or Argon, protects the inner cell wall from attack by the energetic fragments generated in the plasma. It is concluded that the MIP may present sensitivities and detectabilities similar or better than those of the Electron Capture Detector with the advantage of being highly selective towards chlorine and fluorine. As the MIP is also highly sensitive at the carbon emission line, it is concluded that the MIP favors the analysis of samples in which hydrocarbons and halogenated compounds are the analytes. As to the mini-torch, the studies have shown that it augments detection cell lifetime and permits the analysis of large volume chromatographic samples without noticeable disruption of plasma stability.

Ana Claudia Lemes

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

- Licenciada em Química - 1998.
- Bacharel em Química (Atribuições Tecnológicas) - 1997.

EXPERIÊNCIAS PROFISSIONAIS

- Universidade Estadual de Campinas – Unicamp 1994 - 2001
Projetos de Iniciação Científica:
 - Desenvolvimento de técnicas em Cromatografia Planar e Eletroforese para estudo de corantes iônicos em alimentos; estudo de método alternativo para quantificação de amostras de corantes após Cromatografia em Camada Delgada (CCD) utilizando scanner de microcomputador; participação em projeto de desenvolvimento de uma cuba de alta resolução para CCD; desenvolvimento de metodologia para extração de corantes iônicos de alimentos (principalmente gelatinas e sucos em pó).
 - Análise de compostos organo-halogenados (pesticidas) por Cromatografia Gasosa (CG) e Detecção por Plasma de Hélio Induzido por Microondas (PIM) e Captura de Elétrons (ECD); desenvolvimento de dispositivo para utilização no sistema hifenado CG-PIM.
- Senai / Paulínia 2001
 - Instrutora do Curso de Formação de Operadores de Indústria Química.
- ETEP – Escola Técnica de Paulínia 1999-2001
 - aulas de Disciplinas da Área Técnica do Curso Técnico em Química; Orientação / Supervisão de Estágios realizados em empresas da região de Paulínia.
- Magneti Marelli do Brasil Ind. Com. Ltda. 1997
 - estágio na área de Emissões Veiculares, técnicas de análise e calibração de motores e análises cromatográficas (Líquida e Gasosa).
- Indústrias Gessy Lever Ltda – divisão Van den Bergh 1996
 - estágio na área de Higiene Ocupacional, envolvendo conhecimento e descrição dos fluxos dos processos produtivos e análise de riscos ambientais.

ARTIGO PUBLICADO

“Use of a Computer Controlled Hand-Scanner for Quantitative Thin Layer Chromatographic Analysis”, Valente, A.L.P., Augusto, F., Lemes, A.C., Lukjanenko, K., **Analytical Communications, julho/ 1997, vol 34 (193-194).**

<u>Apresentação</u>	1
<u>Objetivos</u>	3
<u>Introdução</u>	4
1. Detecção em Cromatografia Gasosa	4
2. Detector por plasma de Hélio Induzido por Microondas	6
2.1. Mecanismo de Formação de Plasmas	8
2.2. Celas de Detecção	9
<u>Capítulo 1</u>	13
1.1 Descrição do Protótipo	14
1.1.1 Módulo de Cromatografia	16
1.1.2 Módulo de Plasma	16
1.1.3 Módulo Óptico	16
1.1.4 Módulo de Aquisição e Condicionamento dos Sinais	16
1.2 Estudos para ajustes das Condições Operacionais do CG-PIM.....	17
1.2.1 Posicionamento das Linhas de Emissão no Monocromador.....	17
1.2.1.1 Condições de Estudo	18
1.2.1.2 Resultados	19
1.2.2 Efeito da Vazão de Hélio e Potência de μ -ondas incidente..	19
1.2.2.1 Condições de Estudo	20
1.2.2.2 Resultados	20
1.3 Conclusões	23
<u>Capítulo 2</u>	24
2.1 Comparação entre o uso de lentes biconvexa e cilíndrica	25
2.1.1 Condições de Estudo	25
2.1.2 Resultados	27
2.1.2.1 Linha de Emissão de Carbono	29
2.1.2.2 Linha de Emissão de Cloro	31
2.1.2.3 Linha de Emissão de Flúor	33
2.1.3 Conclusões	35
2.2 Filtros Digitais de Ruído	36
2.3 Comparação entre o uso de lente cilíndrica e feixe de Fibras Ópticas.....	38
2.3.1 Adaptação do feixe de Fibras Ópticas no CG-PIM.....	39
2.3.2 Condições de Estudo	41
2.3.3 Resultados	41
2.3.4 Conclusões	46
<u>Capítulo 3</u>	47

3.1	Condições de Estudo	48
3.1.1	CG-PIM	48
3.1.2	Detector por Captura de Elétrons	48
3.2	Resultados	50
3.3	Conclusões	54
<u>Capítulo 4</u>	55
4.1	Construção do Dispositivo - Características Gerais do Projeto.....	56
4.1.1	Confecção da Mini-tocha	58
4.1.2	Conexão da Mini-tocha à Cavidade	59
4.2	Testes com a Mini-tocha	61
4.2.1	Adaptações do Protótipo para uso da Mini-tocha	61
4.2.2	Condições de Estudo	61
4.2.3	Resultados	62
4.2.3.1	Inicialização do Plasma	62
4.2.3.2	Efeito da vazão de gás e potência de μ -ondas incidente	62
4.2.3.3	Tolerância a eluição de grandes quantidades de analito	65
4.2.3.4	Sensibilidade da Mini-tocha	65
4.3	Conclusões	66
<u>Conclusões Gerais</u>	67
<u>Referências Bibliográficas</u>	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Relação dos principais detectores utilizados em Cromatografia Gasosa.....	5
Tabela 1.1	Relação Sinal/Ruído obtidos para fluorobenzeno	19
Tabela 2.1	Concentrações dos analitos da solução inicial empregadas nos estudos comparativos entre as lentes cilíndricas e biconvexa.....	26
Tabela 2.2	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na Linha de Emissão de Carbono	29
Tabela 2.3	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na Linha de Emissão de Cloro	31
Tabela 2.4	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na Linha de Emissão de Flúor	33
Tabela 2.5	Comparação dos Parâmetros das Curvas Analíticas após o uso de Filtros Digitais	37
Tabela 2.6	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na Linha de Emissão de Carbono. Focalização realizada por lente cilíndrica e feixe de Fibras Ópticas.....	42
Tabela 2.7	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na Linha de Emissão de Cloro. Focalização realizada por lente cilíndrica e feixe de Fibras Ópticas.....	43
Tabela 3.1	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas para 4-clorotolueno com Detector de Captura de Elétrons e PIM	52
Tabela 3.2	Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas para 2-fluorotolueno com Detector de Captura de Elétrons e PIM	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Cavidade Beenaker TM_{010}	8
Figura 2.	Tocha de Fluxo Tangencial	10
Figura 3.	Tocha Capilar Refrigerada a Água	11
Figura 4.	Tocha com Gás de Blindagem.....	12
Figura 1.1	Esquema do Protótipo CG-PIM	14
Figura 1.2	Fotografia Digitalizada do Protótipo CG-PIM	15
Figura 1.3	(A) Relações S/R em função da Potência de microondas incidente e da vazão do gás de sustentação do plasma. Linha de emissão de Carbono.....	21
Figura 1.3	(B) Relações S/R em função da Potência de microondas incidente e da vazão do gás de sustentação do plasma. Linha de emissão de Cloro.....	22
Figura 1.3	(C) Relações S/R em função da vazão do gás de sustentação do plasma. Linha de emissão de Flúor	22
Figura 2.1	(A) Cromatograma obtido na linha de emissão de Carbono.....	27
Figura 2.1	(B) Cromatograma obtido na linha de emissão de Cloro.....	28
Figura 2.1	(C) Cromatograma obtido na linha de emissão de Flúor.....	28
Figura 2.2	(A) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Carbono. Focalização realizada por lente biconvexa.....	30
Figura 2.2	(B) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Carbono. Focalização realizada por lente cilíndrica.....	30
Figura 2.3	(A) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro. Focalização realizada por lente biconvexa.....	32

Figura 2.3	(B) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro. Focalização realizada por lente cilíndrica.....	32
Figura 2.4	(A) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Flúor. Focalização realizada por lente biconvexa.....	34
Figura 2.4	(B) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Flúor. Focalização realizada por lente cilíndrica.....	34
Figura 2.5	Suporte para feixe de Fibras Ópticas	40
Figura 2.6	(A) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Carbono. Focalização realizada por feixe de Fibras Ópticas	44
Figura 2.6	(B) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Carbono. Focalização realizada por lente cilíndrica.....	44
Figura 2.7	(A) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro. Focalização realizada por feixe de Fibras Ópticas	45
Figura 2.7	(B) Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro. Focalização realizada por lente cilíndrica.....	45
Figura 3.1	Esquema do Detector por Captura de Elétrons	50
Figura 3.2	(A) Cromatograma obtido com Detector por Captura de Elétrons.....	51
Figura 3.2	(B) Cromatograma obtido com PIM na linha de emissão de Cloro.....	51
Figura 3.2	(C) Cromatogramas obtidos com PIM na linha de emissão de Flúor.....	51
Figura 4.1	Adaptador cela/cavidade utilizado no protótipo PIM	56
Figura 4.2	Mini-tocha. Dispositivo Projetado.....	57
Figura 4.3	Molde de Resina Epóxi utilizado na Construção da Mini-tocha	58
Figura 4.4	Peça utilizada para conexão da mini-tocha à Cavidade.....	60
Figura 4.5	(A) Foto digitalizada: Mini-tocha	60
Figura 4.5	(B) Foto digitalizada: Peça utilizada para conexão da mini-tocha à Cavidade.....	60

Figura 4.6	Relação S/R em função da potência de microondas incidente.....	63
Figura 4.7	(A) Relação S/R em função da vazão de gás de proteção. Linha de emissão de Fósforo	64
Figura 4.7	(B) Relação S/R em função da vazão de gás de proteção. Linha de emissão de Flúor.....	64

Apresentação

A cromatografia gasosa favorece a identificação e quantificação de analitos porque eles são detectados com os elevadíssimos graus de pureza típicos da resolução cromatográfica. Adicionalmente, quando a desejada resolução cromatográfica é impraticável, pode-se valer de vários tipos de detectores seletivos para complementá-la. Um destes detectores é o de emissão atômica baseado em plasma de hélio induzido e sustido por microondas (PIM), com o qual monitoram-se comprimentos de onda e intensidades de emissões atômicas dos analitos. Devido à complementariedade entre as técnicas, a associação CG-PIM, isto é, da cromatografia gasosa com este detector de emissões atômicas, constitui-se numa técnica com potencial para a detecção específica.

Num CG-PIM os componentes da amostra são dirigidos, sequencialmente e em linha, para uma cela de detecção, onde o plasma de hélio fragmenta as moléculas e induz emissões atômicas dos seus elementos químicos constituintes. Estas emissões são resolvidas opticamente num espectrômetro, o que permite seleccionar comprimentos de onda de emissão elemento-específicos e medir suas intensidades. Assim, o desempenho de um sistema CG-PIM depende da qualidade e arranjo dos seus componentes ópticos e da operação com um plasma estável. Não é incomum que o arranjo da parte óptica seja baseado num determinado espectrógrafo, com eventuais alternativas para otimizar a focagem do feixe de emissões na sua fenda de entrada. A estabilidade do plasma, que é fundamental

para evitar excesso de oscilações dos sinais e do ruído de fundo, depende tanto de dispositivos quanto de fatores operacionais como a qualidade da cela de detecção - a qual deve-se esperar que deteriore com o uso, devido às interações do seu material de construção (comumente quartzo ou sílica fundida) com os fragmentos moleculares altamente energéticos gerados no plasma.

Alternativas de elementos de focagem óptica plasma-espectrômetro e de projetos de celas de detecção sempre foram objeto de pesquisa no campo de desenvolvimento dos CG-PIM. Atualmente, tais estudos não são relatados na literatura com a frequência existente em épocas anteriores, o que deve-se à colocação no mercado, pela HP (Hewlett Packard) - por volta de 1993, do equipamento comercial GC-AED, *gas chromatography - atomic emission detection*.

O surgimento do GC-AED resultou numa rápida alteração dos interesses de pesquisa, pois a disponibilidade de um instrumental de fabricação seriada colocou recursos à disposição de grupos voltados para as suas aplicações e não para os laboriosos desenvolvimentos instrumentais.

Não obstante o interesse e a indiscutível relevância dos trabalhos aplicativos, a complexidade do CG-PIM permanece como campo para desenvolvimentos de partes e dispositivos que permitam eventuais aprimoramentos, o que é comum e desejável na área de instrumentação químico-analítica. Como é inerente que para projeto e uso de novas partes de um equipamento seja necessária substancial compreensão de seus princípios de operação e visão dos alcances analíticos pretendidos, a pesquisa com protótipos, longe de ser um trabalho repetitivo, é um campo rico para informações e formação de analistas habilitados para o uso da GC-AED. E, por consequência, de analistas conscientes da importância da análise por cromatografia gasosa e suas aplicações modernas.

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho envolveu a Caracterização e Modificação de um protótipo PIM para análise de hidrocarbonetos, compostos organoalogenados e fosforados. Para que isto fosse possível, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliação e comparação do uso de lentes biconvexa e cilíndrica e feixe de fibras ópticas para focalização do feixe luminoso oriundo do plasma.
2. Projeto e montagem de uma mini-tocha com gás de blindagem.
3. Acoplamento da mini-tocha ao sistema PIM e teste de suas características.
4. Avaliação de desempenho analítico do PIM em diferentes linhas de emissão.
5. Comparação entre resultados obtidos com o PIM e Detector por Captura de Elétrons.

Introdução

1. Detecção em Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para análises de misturas de substâncias voláteis ou volatilizáveis, ou que possam ser derivatizadas a compostos com estas características. A CG é essencialmente instrumental, pela necessidade da combinação e complementariedade do processo cromatográfico com detecção de alta sensibilidade, universal ou seletiva, e suficientemente rápida para acompanhar gradientes de concentração que ocorrem muito rapidamente, como na CG de alta resolução [1]. A importância da detecção em CG é evidenciada pelo grande número de detectores que já foram desenvolvidos para ela – numa publicação são enumerados 28 tipos de detectores [1].

Os detectores de cromatografia gasosa podem ser classificados em dois grupos, dos que respondem à concentração (em fração molar) do soluto no gás de arraste e o dos que respondem à velocidade de escoamento do soluto (em mol por unidade de tempo) [2]. Os detectores por captura de elétrons (DCE) e de condutividade térmica (DCT) são exemplos de detectores do primeiro grupo. A segunda categoria inclui os detectores por ionização em chama (DIC) e os detectores elemento-específicos. A Tabela 1 relaciona sete detectores de Cromatografia Gasosa e suas respectivas seletividades [3].

Tabela 1. Relação dos principais detectores utilizados em Cromatografia Gasosa

Tipo de Detector	Sigla	Seletividade
Condutividade Térmica	DCT	Não seletivo
Ionização em Chama	DIC	Não seletivo
Captura de Elétrons	DCE	Halogênios (principalmente cloro)
Nitrogênio/Fósforo por Ionização em Chama	DNP	N, P e halogênios
Fotométrico por Chama	DFC	S e P
Condutividade Eletrolítica	DCEL	S, N, P e halogênios
Emissão Atômica	DEA (PIM)	Metais, halogênios e outros elementos.

Dos sete detectores da Tabela 1 cinco são seletivos, o que evidencia o interesse, e importância, da detecção seletiva. Claramente, mais conveniente seria dispor de detectores específicos, razão pela qual vários sistemas baseados no fenômeno de emissão atômica tem sido objeto de pesquisas visando a detecção elemento-específica.

2. Detector por Plasma de Hélio Induzido por Microondas

Os detectores elemento-específicos mais pesquisados para cromatografia gasosa são os que empregam a espectroscopia atômica para monitoramento da intensidade de sinal em comprimentos de onda específicos, como a absorção atômica, a emissão em chama e a emissão de plasma. Destes, os baseados em emissão atômica induzida em plasma de gás inerte demonstram considerável potencial analítico, pois apresentam excelentes sensibilidades e seletividades [4]. Além disto, no que se refere a compostos de carbono, isto é a maioria dos compostos analisados por cromatografia gasosa, estes detectores são, simultaneamente, universais e específicos, pelo recurso de se monitorar, respectivamente, a linha de emissão do carbono e as de outros elementos da molécula [5]. Um destes detectores é o de plasma de hélio induzido e sustido em microondas [6], que foi utilizado no presente trabalho. Como já referido anteriormente adotamos a sigla PIM para este detector, para destacar que entre os DEA, detectores por emissão atômica, nos referimos àquele baseado em plasma de hélio.

No detector por emissão atômica induzida em plasma de microondas o plasma é gerado em um tubo de material dielétrico, que é a cela de detecção, na qual flui, sob vazão controlada, o hélio, que é o gás de suporte do plasma. A cela, geralmente de quartzo, é montada no interior de uma cavidade ressonante, a qual é conectada a uma fonte de microondas que opera na frequência de 2,45 GHz [7]. A cavidade ressonante foca a energia de microondas para gerar e confinar o plasma no interior da cela de detecção. O material eluído da coluna cromatográfica é introduzido por uma linha de transferência para dentro da cela de detecção, onde atinge o plasma. Ao entrar na pluma de plasma os eluatos são fragmentados,

Introdução

os fragmentos são excitados eletronicamente e, ao retornarem aos seus estados fundamentais, emitem radiação em comprimentos de onda bem definidos [8].

De acordo com Rosenkrans e Bettmer [9] e Quimby et al. [10] o primeiro relato de um plasma usando frequência de microondas de 2,45 GHz na área de química analítica ocorreu por volta de 1951 quando Cobine e Wilber utilizaram uma cavidade e um eletrodo para sustentar um plasma. Entretanto, o PIM foi efetivamente introduzido em 1965, quando McCormack e colaboradores desenvolveram um detector elemento seletivo usando um plasma induzido por microondas operando sob baixas pressões para detectar nitrogênio. O advento da possibilidade de trabalhar com plasmas de hélio sob pressão atmosférica contornou dificuldades de projetos de dispositivos e mudou os interesses de pesquisa para este tipo de plasma.

Em 1976, Beenaker desenvolveu a cavidade Beenaker TM_{010} [10] que possibilita a formação de um plasma suportado por gás hélio ou argônio a pressão atmosférica. Como mostrado na Figura 1 [11] a cavidade Beenaker TM_{010} tem orifícios centrados nas suas faces frontal e posterior, através dos quais a cela de detecção é inserida, ficando em posição normal em relação a face da cavidade. Esta configuração permite que a fenda de entrada do espectrômetro seja colocada em linha com o eixo da cela de detecção, de forma que o plasma é visualizado axialmente.

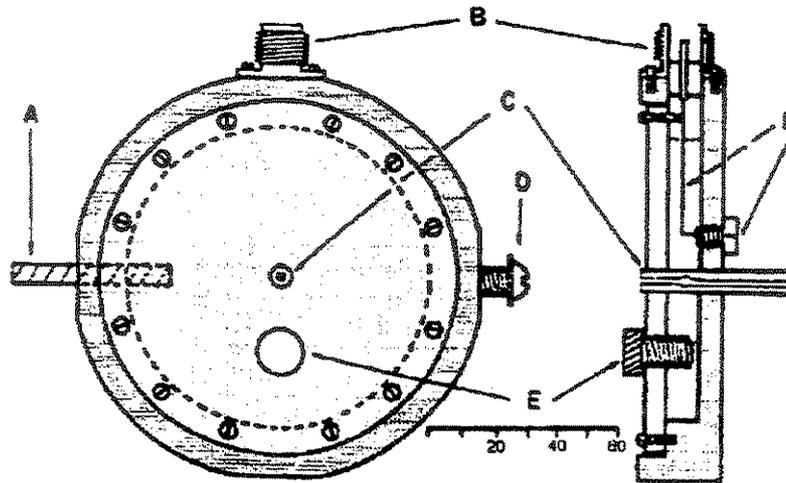


Figura 1 Cavity Beenaker TM_{010} . (A) e (E) elementos de sintonia; (B) conexão para cabo coaxial; (C) cela de detecção; (D) parafusos de fixação da cavity; (F) "loop" de acoplamento e parafuso para sua fixação. Dimensões em mm.

2.1 Mecanismo de Formação de Plasmas

O plasma de microondas é formado pela energia das microondas transmitida de uma fonte (ou magnetron) através de uma linha de transmissão, para um tubo de descarga contendo o gás de suporte do plasma. O plasma consiste em um gás parcialmente ionizado e eletricamente neutro. Sendo a energia de microondas constituída por um elemento magnético e outro elétrico, a potência máxima de microondas é transferida num ponto onde o componente do campo elétrico é máximo e onde está posicionada a cela de descarga. A descarga sofre ignição por produção de alguns elétrons presentes no gás do plasma usando, por exemplo, um filamento Tesla; em alguns casos, o aquecimento por microondas da cela de contenção pode retirar elétrons das paredes dessa cela e gerar uma auto-ignição do plasma. O plasma é então mantido por colisões de elétrons com átomos do gás de suporte. Os elétrons são inicialmente removidos em um movimento

oscilatório em fase com o campo aplicado. Porém, quando o campo muda a fase rapidamente os elétrons se movem para fora do seu movimento oscilatório (ou para fora da fase), começando a colidir com os átomos do plasma circundante. Os plasmas de microondas são categorizados com o modo no qual a energia das microondas é transferida da fonte para o plasma. O plasma induzido por microondas (PIM) transfere a energia de microondas através de um cabo coaxial [12].

2.2 Celas de Detecção

A cela de detecção é o dispositivo que, em conjunto com a Cavidade Ressonante, permite a geração e o confinamento do plasma. O material eluído da coluna cromatográfica é introduzido, por um fluxo de hélio, na cela de detecção onde ocorrem as emissões atômicas. O alinhamento das celas com a parte de detecção óptica do CG-PIM é condição fundamental para obtenção de bons resultados de análise e, portanto, deve ser feito de maneira cuidadosa, podendo a cavidade ser montada em um carro óptico XYZ, para facilitar o alinhamento [13].

Diferentes tipos de celas de detecção tem sido testadas desde o início dos trabalhos científicos de desenvolvimento dos protótipos CG-PIM. Possivelmente desde o primeiro trabalho de interfaceamento utilizando colunas capilares de cromatografia gasosa [14,15]. A maioria dos protótipos desenvolvidos foram baseados na cavidade Beenaker TM_{010} , que foi projetada para utilização de celas de quartzo [11]. Posteriormente, estudos foram realizados com celas de alumina e nitreto de boro [14,16,17], com o propósito de viabilizar análises impraticáveis com as celas de quartzo - como aquelas em que interessa monitorar a linha de emissão do silício.

Em 1981 [15], foi criada a Tocha de Fluxo Tangencial - Tangencial Flow Torch (TFT), que opera com vazões concêntricas de He. A TFT foi desenhada primeiramente por Bollo-Kamara e Coddling para solucionar problemas associados

Introdução

a um plasma não centrado [13,15,18,19]. A TFT é feita totalmente em quartzo, tem um custo elevado para manufatura e é bastante volumosa (mais de 15 cm de comprimento e cerca de 1 cm de diâmetro interno), fatores que possivelmente limitaram sua exploração. Em 1992 foi realizada a miniaturização da TFT [20], de construção bem mais simples, na qual são usadas duas celas de cerâmica concêntricas - (4 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno) onde um arame helicoidal separa os tubos cerâmicos interno e externo e permite a entrada de fluxo de gás tangencial, que age como uma cortina de blindagem entre o plasma e a parede interna do tubo de descarga, conforme mostra a Figura 2 [20]. O tubo concêntrico também ajuda a centralizar o plasma, aumentando sua estabilidade. Os tubos de cerâmica tem composição especial (ca. 85% alumina) que resulta em um favorável tempo de operação com características semelhantes [13], mas esta resulta em limites de detecção de 1 a 3 vezes menores do que a capilar, que pode ter diâmetros internos da ordem de 1 milímetro.

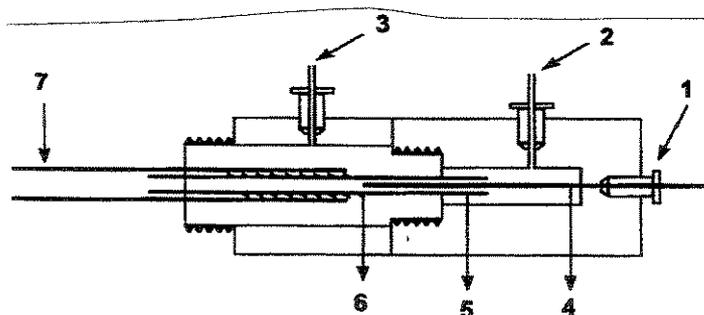


Figura 2 Tocha de fluxo tangencial. (1) conexão da coluna cromatográfica; (2) entrada de gás de suporte do plasma; (3) alimentação externa de hélio, a vazões da ordem de $L \text{ min}^{-1}$; (4) coluna cromatográfica; (5) cela interna; (6) espiral de fio de cobre que espaça as celas – interna e externa; (7) cela externa.

Na busca de um sistema que aliasse sensibilidades similares às obtidas com as celas de detecção de diâmetro reduzido com aumento do seu tempo de vida, Quimby e Sullivan propuzeram uma tocha capilar de 2 mm refrigerada a água (Figura 3), citada por Bolainez et al. [21,22].

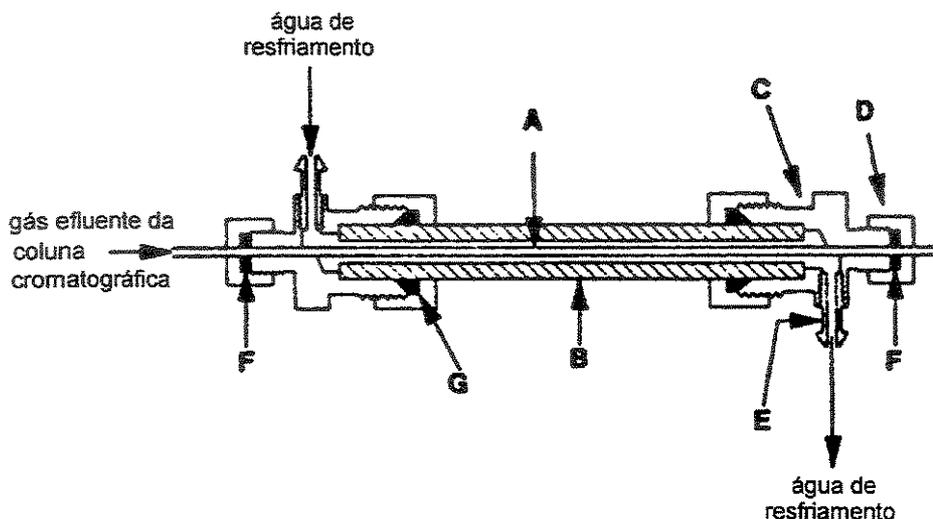


Figura 3 Tocha capilar refrigerada a água. (A) tubo capilar de quartzo; (B) camisa de água; (C) união redutora de nylon – Swagelok; (D) porca; (E) dispositivo de encaixe; (F) anéis de borracha; (G) anilha de Teflon.

Uma comparação apropriada da eficiência de tochas requer a análise dos seguintes parâmetros: nível de ruído de fundo, sensibilidade e o tempo de vida útil (porque, ao trocar celas deve-se realinhar todo o sistema). Comparando a tocha capilar refrigerada à água e tocha de fluxo tangencial, através de cálculos como sensibilidade e limite de detecção, nota-se que as tochas capilares oferecem detectabilidade da ordem de pg/s, mas geram problemas de efeito de memória e resposta não linear devido ao ataque às paredes internas da cela. Talvez a pior sensibilidade da TFT esteja associada a interação incompleta da amostra/plasma

ocasionado pelo o diâmetro da TFT (6 mm) que é três vezes superior ao da capilar (2mm) [21].

Um outro tipo de tocha, mostrado na Figura 4, projetado e testado por Valente e Uden é a Tocha com Gás de Blindagem - Gas-sheath Torch (GST) [17]. Ela possui um conjunto de capilares que envolvem um tubo central de aço inoxidável; pelo tubo central passam a ponta da coluna cromatográfica e o gás de sustentação do plasma, e, pelos capilares, é alimentado o gás de blindagem, hélio ou argônio. Portanto, a GST pode ser operada em dois modos: He-He ou He-Ar. Evidências foram apresentadas de que os gases de cortina protegem a cela e ajudam a centralizar o plasma. Esta tocha tem dimensões de 3 mm de diametro interno e 4,5 cm de comprimento, tendo tubos capilares recobertos de poliimida cimentados em volta de um tubo de inox 1/16 polegada, conforme apresentado na Figura 4 [17].

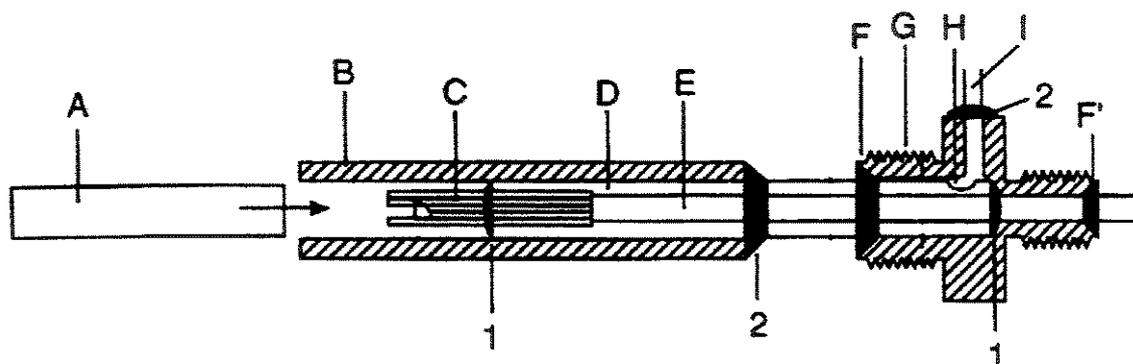


Figura 4 Tocha com Gás de Blindagem. (A) cela de detecção de quartzo; (B) tubo de cobre de 1/4 "; (C) capilares de sílica; (D) tubo de cobre de 1/8 "; (E) tubo de aço de 1/16 "; (F) e (F') anilhas; (G) redução; (H) furo no tubo D; (I) entrada de alimentação do Gás de Blindagem; (1) cimento; (2) solda.

Capítulo 1

Os estudos descritos neste capítulo foram realizados com um protótipo de equipamento em que a detecção baseada em emissão atômica é acoplada à cromatografia gasosa (CG-PIM). Nestes estudos o equipamento (descrito a seguir) foi operado com cela de detecção convencional, isto é, um tubo de quartzo com diâmetros interno e externo de 1 mm e 3 mm. Como analitos estudados foram empregados benzeno, tolueno, clorobenzeno, 4-clorotolueno, fluorobenzeno, 2-fluorotolueno e bromobenzeno e os sinais foram coletados nas linhas de emissão de Carbono (247,9 nm), Cloro (479,5 nm) e Flúor (685,6 nm), sendo as comparações realizadas baseadas em valores da relação sinal/ruído. Seguem-se a descrição do equipamento, experimentos realizados, resultados e conclusões.

1.1 Descrição do Protótipo

Um esquema do protótipo CG-PIM, montado no nosso grupo de pesquisa [23,24] é mostrado na Figura 1.1 e sua fotografia na Figura 1.2. Na Figura 1.1 estão representadas as partes que constituem o CG-PIM, isto é, os módulos de cromatografia, de plasma, óptico e de aquisição e condicionamento de sinal. Os módulos são detalhados a seguir.

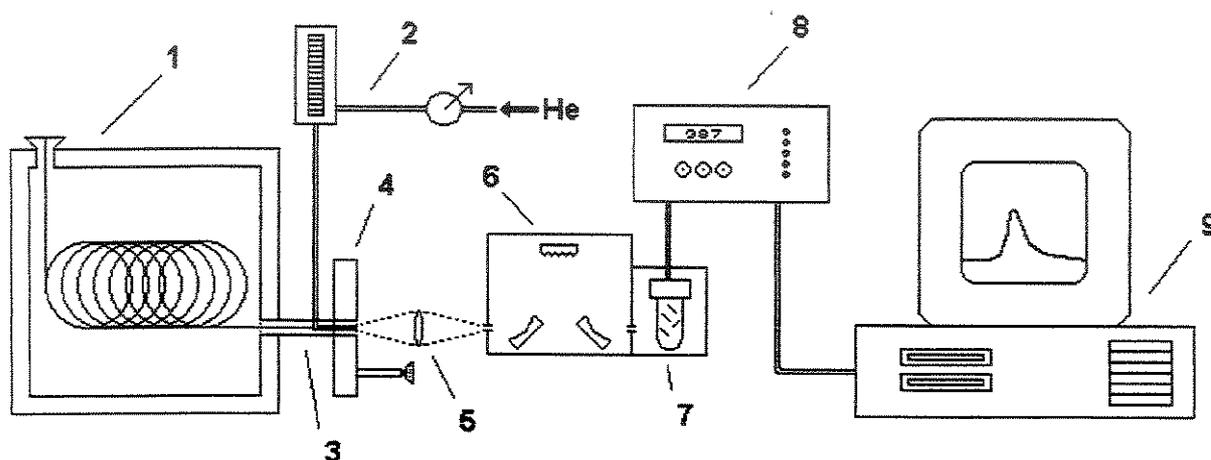


Figura 1.1 Esquema do Protótipo CG-PIM: (1) Cromatógrafo Gasoso; (2) Linha de Hélio com aquecimento; (3) Linha de transferência CG-cavidade; (4) Cavidade Enhanced Beenaker TM_{010} ; (5) Lente para focalização; (6) Monocromador; (7) Fotomultiplicadora; (8) Amplificador de sinal; (9) Microcomputador com programa de coleta e tratamento de dados.

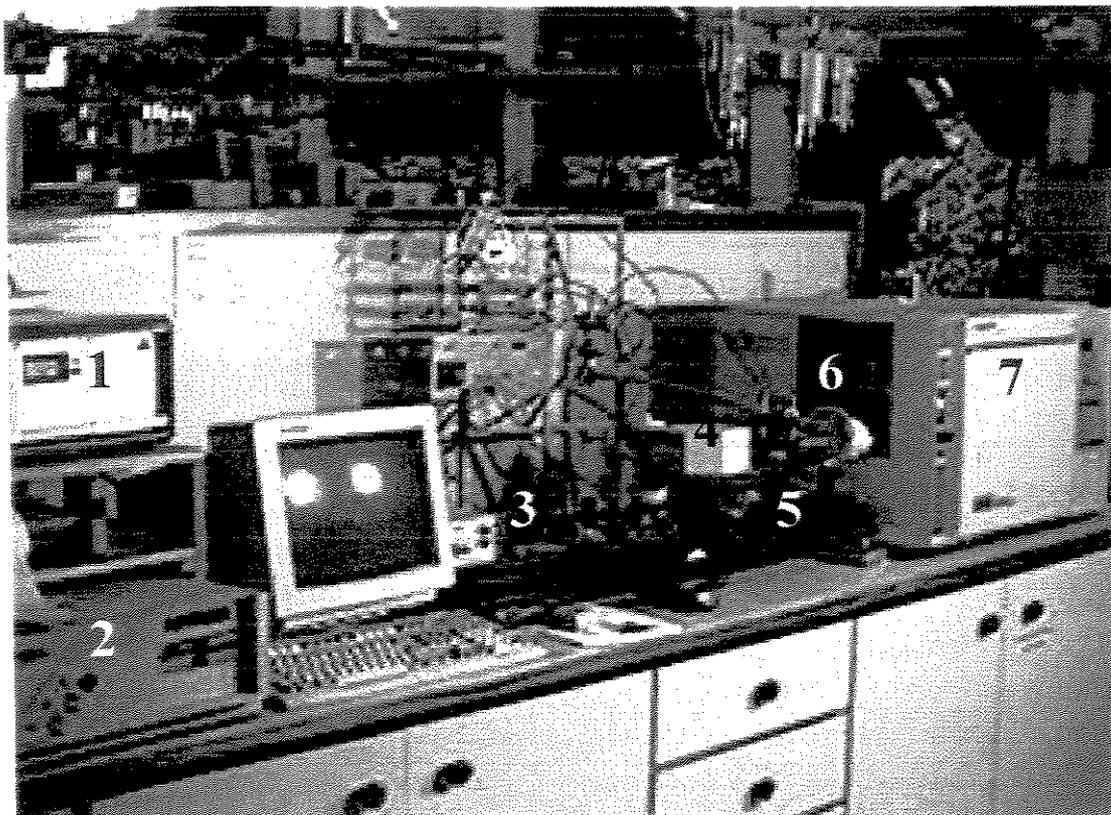


Figura 1.2 Fotografia Digitalizada do Protótipo CG-PIM. (1) Fonte de Microondas; (2) Microcomputador com programa de coleta e tratamento de dados; (3) Amplificador de Sinal; (4) Fotomultiplicadora e Monocromador; (5) Suporte e Lente para focalização ; (6) Cavidade Enhanced Beenaker TM_{010} ; (7) Cromatógrafo Gasoso.

Os componentes dos módulos são:

- 1.1.1 Módulo de cromatografia: Cromatógrafo Gasoso HP 5890 serie II (Hewlett Packard, Avondale, PA, EUA) equipado com injetor "split-splitless", coluna ECONO-CAP SE-30, comprimento = 30 m, d.i.=0,25 mm, espessura do filme=0,25 μm (Alltech, Deerfield, IL, EUA); gás de arraste: Hélio 99,997% (White Martins, Osasco, São Paulo, Brasil).
- 1.1.2 Módulo de Plasma: Fonte de microondas GMW 24-303 DR conectada por um cabo coaxial de 50 Ω a uma cavidade ressonante "Enhanced Beenaker" TM₀₁₀ (todos os componentes AHF Analysentechnik, Tübingen, RFA). Celas de detecção de quartzo com diâmetro interno (d.i.) e externo (d.e.) de, respectivamente, 1 mm e 3 mm, encamisadas em tubo de quartzo com d.i.= 4 mm e d.e.= 6 mm. Linha de transferência, ou interface entre o cromatógrafo e o sistema de geração do plasma: tubo de cobre d.i. = 6,2 mm isolado termicamente e aquecido pelo próprio forno do cromatógrafo. Gás de alimentação do plasma: Hélio 99,997% de pureza (White Martins, Osasco, SP, Brasil).
- 1.1.3 Módulo Óptico: Monocromador modelo Multispec com caminho óptico de 12,5 cm, grade holográfica de 1200 linhas mm^{-1} , fendas de entrada e saída de 0,1 mm. Focalização do feixe luminoso oriundo do plasma: lente biconvexa ($f = 15$ cm, Funbec, SP, Brasil).
- 1.1.4 Módulo de Aquisição e Condicionamento dos Sinais: Fotomultiplicadora modelo 7344 e Photometer Readout 7070 (Oriel); conversor Analógico/Digital (A/D) DT-2801A (Data Translation) conectado a um microcomputador 486 DX 40 (IBM, FreeStyle, São Paulo, Brasil). Software

de controle da placa A/D e aquisição e tratamento dos dados cromatográficos, que tem os seguintes recursos: coleta de dados com diferentes taxas (número de pontos por segundo), medição do ruído quadrático médio (rms) da linha de base, integração e visualização dos picos cromatográficos, pós-processamento dos dados sem perda dos dados brutos, ou originais, filtros digitais do tipo Média Móvel e S. Golay, integração manual para correção de possíveis erros na detecção de início e fim do pico, exportação de dados para planilhas eletrônicas. [24]

1.2 Estudos para Ajustes das Condições Operacionais do CG-PIM

A otimização de um sistema CG-PIM envolve o posicionamento da linha de emissão a ser monitorada na janela da fotomultiplicadora, ajustes adequados da potência incidente de microondas, da vazão do gás de sustentação do plasma e das condições cromatográficas. A seguir, estas experimentações são descritas sequencialmente. Contudo, é necessário observar que elas envolvem fatores operacionais interligados, do que resulta que, na prática, um ajuste de condições operacionais comumente envolve a reciclagem das etapas.

1.2.1 Posicionamento das Linhas de Emissão no Monocromador

Ao iniciar o trabalho de monitoramento de uma linha de emissão utilizando o protótipo CG-PIM, é necessário que se realize um ajuste do comprimento de onda a ser monitorado. Este ajuste é feito manualmente através de um parafuso micrométrico localizado no monocromador. O comprimento de onda nominal de cada linha de emissão não tem no monocromador um mesmo valor correspondente. Desta forma, todas as vezes que se altera a linha de emissão a

ser monitorada, é necessário "procurar", num intervalo de até 15 nm, o melhor posicionamento do parafuso para o comprimento de onda a ser estudado.

Os valores da relação sinal/ruído, S/R, onde S/R é igual a razão entre a altura do pico cromatográfico e o ruído quadrático médio medido por software, são utilizados nestes casos para auxiliar no estabelecimento do melhor ajuste do comprimento de onda. A Tabela 1.1 exemplifica a variação na S/R obtida na procura da linha de uma das linhas de emissão de Carbono, localizada em 247,9 nm.

1.2.1.1 Condições de estudo

- (a) Reagentes : Solução em isooctano de fluorobenzeno $1620 \mu\text{g mL}^{-1}$, equivalente a massa de 40,5 ng de flúor. Reagentes grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA).
- (b) Cromatógrafo: vazão do gás de arraste = $0,98 \text{ mL min}^{-1}$. Temperaturas: injetor = 200°C ; forno da coluna: 40°C por 3 minutos, 40°C a 125°C a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Volume de amostra injetada: $0,3 \mu\text{L}$; razão de divisão 1:60.
- (c) Módulo de plasma: potência de microondas incidente 70 W; vazão de gás de suporte do plasma (Hélio): 158 mL min^{-1} .
- (d) Módulo óptico e de coleta de sinal: lente biconvexa; comprimento de onda monitorado: 247,9 nm, linha de emissão de Carbono. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} , definida por software.

1.2.1.2 Resultados

Para este estudo, foram feitas injeções, em triplicata, variando-se a posição do parafuso sintonizador. Os resultados são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Valores da relação S/R obtidos para fluorobenzeno.

Valor lido na escala do parafuso micrométrico	S/R
242	393
243	1626
243.5	3555
244	5048
244.5	167
245	100
247	32
249	não detectado

Com base na Tabela 1.1 é possível verificar que pequenas variações, na posição de ajuste do parafuso micrométrico, inferiores a 1 nanometro na escala nominal, levam a uma considerável variação da relação S/R. Estes dados demonstram a necessidade de reconfiguração do sistema, com ajustes finos da focalização ótica, quando a linha de emissão estudada é alterada.

1.2.2 Efeito da vazão de hélio e potência de microondas incidente

A potência incidente de microondas e a vazão do gás de alimentação do plasma (He) também são parâmetros que devem ser ajustados para se obter um plasma estável e energético o suficiente para detecção dos analitos. Estes ajustes também foram realizados buscando-se a maior relação S/R.

1.2.2.1 Condições de Estudo

- (a) Reagentes: Soluções em isooctano de 4-clorotolueno ($3020 \mu\text{g mL}^{-1}$), 2-fluorotolueno ($4300 \mu\text{g mL}^{-1}$) e benzeno ($900 \mu\text{g mL}^{-1}$), todos grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA). As concentrações dos analitos foram definidas a fim de possibilitar que as soluções contivessem aproximadamente a mesma quantidade do elemento de interesse, o equivalente a 4 ng de cloro, flúor ou carbono.
- (b) Condições cromatográficas: Temperaturas: injetor = 200°C ; forno da coluna: 40°C por 3 minutos, 40°C a 125°C a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Volume de amostra injetada: $0,3 \mu\text{L}$; razão de divisão 1:60.
- (c) Módulo de plasma: potência de microondas incidente, variável nos valores de 70 W, 80 W e 90 W; vazões de gás de suporte do plasma (Hélio) variadas: 158 mL min^{-1} , 245 mL min^{-1} , 331 mL min^{-1} , 471 mL min^{-1} e 610 mL min^{-1} .
- (d) condições do módulo óptico e de coleta de sinal: lente biconvexa; comprimentos de onda monitorados: 247,9 nm, 479,5 nm e 685,6 nm, linhas de emissão de Carbono, Cloro e Flúor, respectivamente. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} , definida por software.

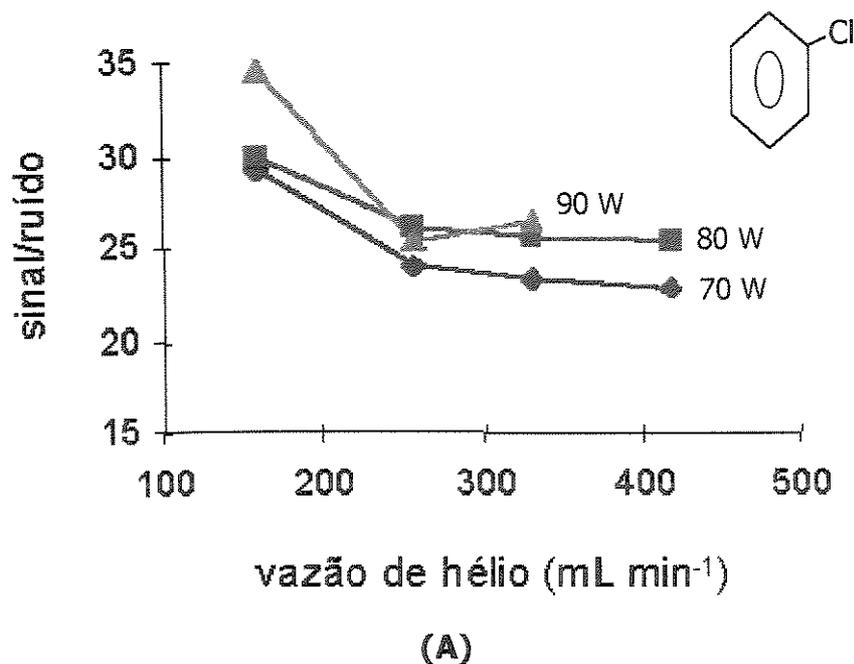
1.2.2.2 Resultados

As potências de microondas foram variadas no intervalo de 70 W, que é o valor mínimo para manter o plasma acesso quando da passagem do solvente, e 90W - um valor abaixo do máximo indicado pelo fabricante como seguro para não comprometer a vida útil dos componentes [25].

A Figura 1.3 (A) mostra que, no intervalo estudado, na linha de emissão de Carbono, quanto maior a potência, maior a relação sinal ruído. Entretanto, com a potência de 90W foi observado que o cabo coaxial, que conecta a cavidade

ressonante à fonte de microondas, superaquece (temperaturas possivelmente superiores a 60°C). Para evitar danos ao cabo decidiu-se operar com potência de 70W. Existe uma possível alternativa para minimizar este aquecimento, que seria usar um cabo coaxial curto e disposto reto entre a fonte e a cavidade¹. Isto não foi tentado porque seria necessário dispor de tempo para reprojeter a disposição da fonte em relação à cavidade, com substanciais alterações do equipamento e modificação da bancada em que ele se localiza.

Nas Figuras 1.3 (A) e 1.3 (B) também pode-se observar que, na linha de emissão de Carbono e Cloro, o aumento da vazão de hélio provoca diminuição do sinal cromatográfico e aumento do ruído, com o que diminui a S/R, o mesmo é relatado por Quimby et al. [10] para compostos clorados. Na linha de emissão de Flúor, Figura 1.3 (C), foi observado aumento da S/R para vazões próximas de 331 mL min⁻¹.



¹ Esta sugestão nos foi dada pelo Dr. Yamato Miyao, quando nos auxiliou com uma recuperação da cavidade ressonante.

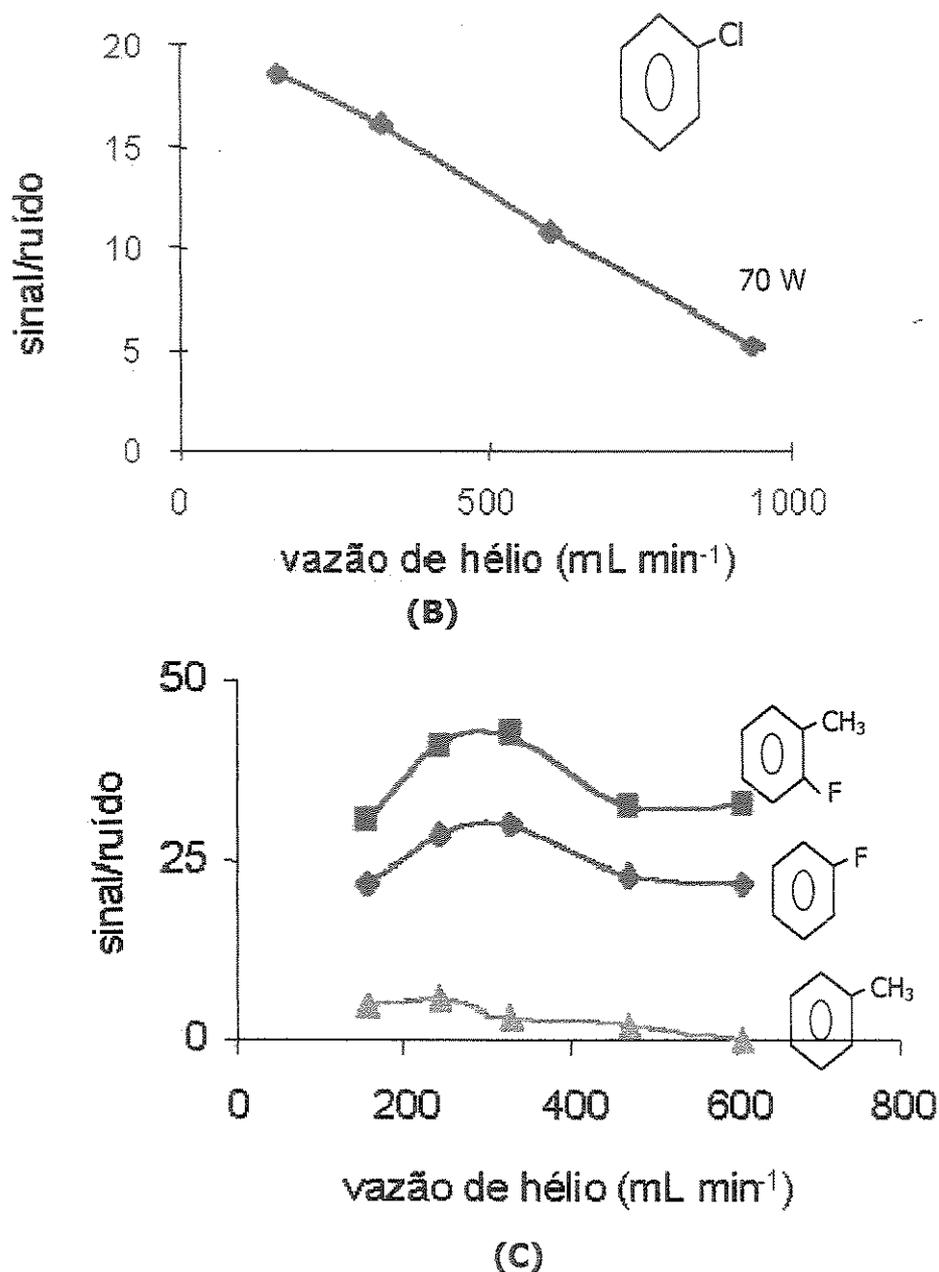


Figura 1.3 Relações Sinal/Ruído em função da potência de microondas incidente e vazão do gás de sustentação do plasma. (A) linha de emissão de Carbono 247,9 nm, potência variável; (B) linha de emissão de Cloro 479,5 nm, potência 70W; (C) linha de emissão de Flúor 685,6 nm, potência 70 W.

1.3 Conclusões

Para os analitos estudados e linhas de emissão monitoradas definiu-se 70 W como a potência de microondas incidente e as seguintes vazões de hélio otimizadas: 158 mL min⁻¹ para as linhas de Carbono e Cloro e 331 mL min⁻¹ para linha de emissão de Flúor. Portanto conclui-se que otimizar as relações S/R depende do elemento químico que se procura monitorar.

Capítulo 2

Neste capítulo descreve-se os estudos realizados com o objetivo de determinar a configuração do sistema óptico que leva a melhores resultados em termos de sensibilidade e seletividade do protótipo. Foi avaliado o uso de lentes cilíndrica e biconvexa e de feixe de fibras ópticas. Também foram estudados os efeitos de filtragem digital, ou seja, do pós-processamento dos dados na tentativa de melhorar a confiabilidade nas áreas cromatográficas.

2.1 Comparação entre o uso de lentes biconvexa e cilíndrica

2.1.1 Condições de Estudo

- (a) Módulo de cromatografia: Cromatógrafo Gasoso HP 5890 serie II (Hewlett Packard, Avondale, PA, EUA) equipado com injetor "split-splitless", coluna ECONO-CAP SE-30, comprimento = 30 m, d.i.=0,25 mm, espessura do filme=0,25 μm (Alltech, Deerfield, IL, EUA); gás de arraste: Hélio 99,997% (White Martins, Osasco, São Paulo, Brasil). Temperaturas: injetor = 200°C; forno da coluna: 40°C por 3 minutos, 40°C a 125°C a 20°C min^{-1} . Volume de amostra injetada: 0,2 μL para as linhas de emissão de Carbono e Cloro e 0,3 μL para os estudos na linha de Flúor; razão de divisão 1:60.
- (b) Módulo de plasma: potência incidente de microondas = 70 W; vazão do gás de alimentação do plasma = 158 mL min^{-1} para estudo nas linhas de emissão de Carbono e Cloro e 331 mL min^{-1} para a linha de emissão de Flúor.
- (c) Módulo óptico e de coleta de sinal: lente biconvexa ($f= 15 \text{ cm}$, Funbec, SP, Brasil) e lente cilíndrica ($f= 15 \text{ cm}$, modelo # 43924 – Oriel, Stradford, CT, EUA); comprimentos de onda monitorados: 247,9 nm, 479,5 nm e 685,6 nm, linhas de emissão de Carbono, Cloro e Flúor, respectivamente. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} , definida por software.
- (d) Reagentes: Mistura de Teste: Soluções em isooctano de fluorobenzeno, clorobenzeno, bromobenzeno, 4-clorotolueno, 2-fluorotolueno, benzeno e tolueno, todos grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA). A Tabela 2.1 mostra as concentrações dos analitos na solução inicial. As demais soluções foram obtidas a partir de diluições, sendo para lente biconvexa, 1:5; 1:2,5; 1:1,6; 1:1,25; e para lente cilíndrica, na linha emissão de Cloro 1:10; 1:4; 1:2; 1:1,33; na linha de emissão de Carbono 1:7,6; 1:3,7; 1:2,5; 1:1,5; na linha de emissão de Flúor 1:5; 1:2,5; 1:1,6; 1:1,25.

Tabela 2.1 Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) dos analitos da solução inicial empregadas nos estudos comparativos entre as lentes cilíndrica e biconvexa.

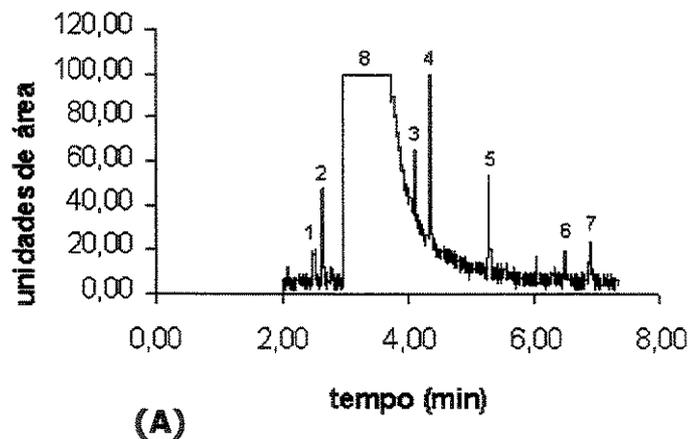
	Lente Biconvexa			Lente Cilíndrica		
	C 247.9 nm	CI 479.5nm	F 685.6nm	C 247.9nm	CI 479.5nm	F 685.6nm
fluorobenzeno	4110	4110	1540	300	910	1680
clorobenzeno	3840	3840	1450	160	880	1600
bromobenzeno	3870	3870	1450	120	860	1610
4-clorotolueno	3950	3950	1480	210	850	1650
2-fluorotolueno	3810	3810	1430	310	850	1640
benzeno	4030	4030	1520	80	900	1680
tolueno	4120	4120	1550	80	920	1720

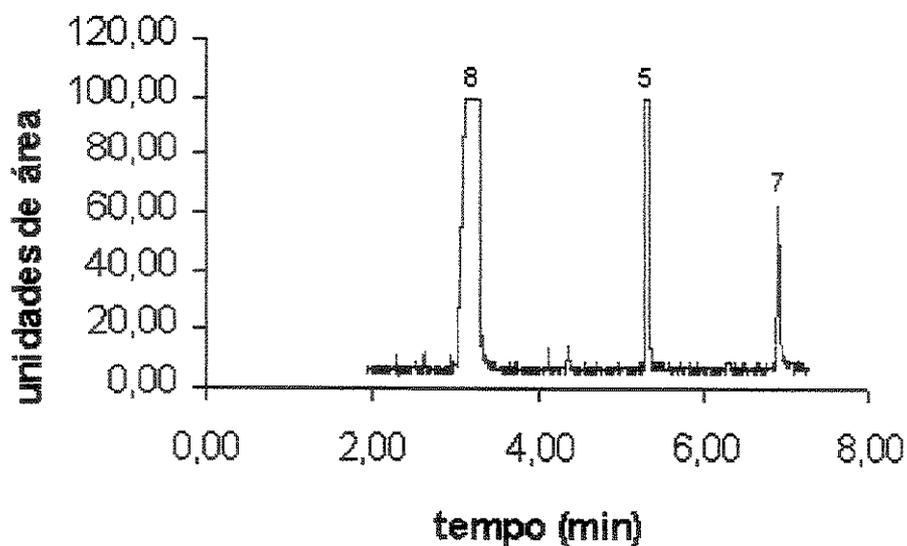
Estudos exploratórios indicaram que as sensibilidades de detecção seriam maiores com a lente cilíndrica. Assim, como mostrado na Tabela 2.1, empregaram-se diferentes concentrações das soluções de teste, a fim de que os seus picos cromatográficos, nas diferentes condições de plasma, não ultrapassassem o fundo de escala (10 Volts), determinado pelo programa de integração de sinais, com as condições de ganho e amplificação utilizadas.

2.1.2 Resultados

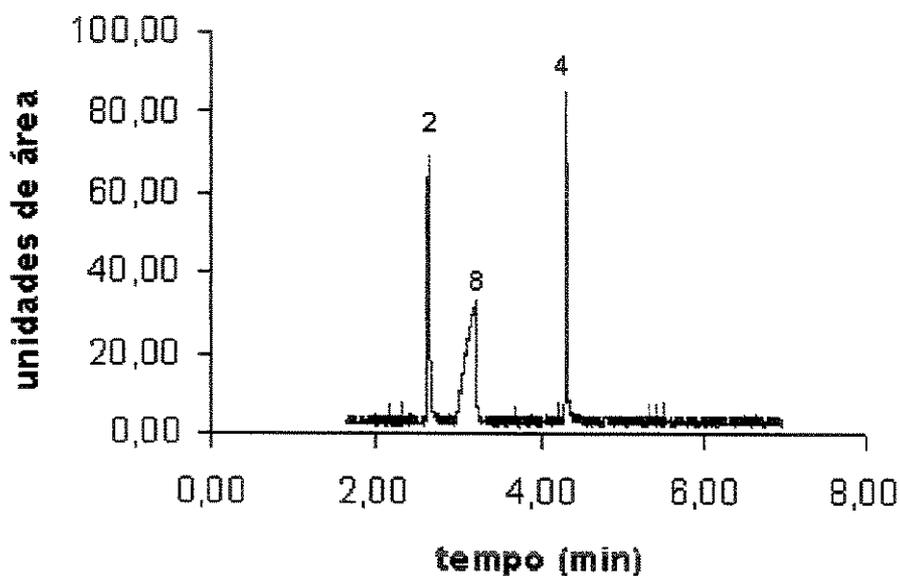
Foram construídas curvas analíticas para os analitos nas linhas de emissão de Cloro, Flúor e Carbono, empregando, para a focalização do sinal oriundo do plasma, lentes biconvexa e cilíndrica. Foram utilizadas as soluções de teste descritas na Tabela 2.1, que possibilitaram a avaliação simultânea de sete compostos nas diferentes condições estudadas. As injeções foram feitas em quadruplicatas, a rejeição dos dados foi realizada com o Teste de Huber [26,27], um método para rejeição de dados, robusto, que, por empregar valores de medianas, é menos afetado por valores anômalos.

Com uso dos dois tipos de lentes, verificou-se que, na linha de emissão de Cloro, dos 7 compostos injetados foram detectados apenas clorobenzeno e 4-clorotolueno. Na linha de emissão de Flúor foi possível verificar sinal apenas para os compostos fluorados, podendo-se concluir que esta linha apresenta boa seletividade. Como esperado, a linha de emissão de Carbono não é seletiva. A Figura 2.1 mostra cromatogramas típicos obtidos nas três linhas de emissão estudadas com foco realizado por lente cilíndrica. Cromatogramas com perfis semelhantes foram obtidos com o uso da lente biconvexa.





(B)



(C)

Figura 2.1 Cromatogramas obtidos com focalização feita por lente cilíndrica nas linhas de emissão de: **(A)** Carbono (247,9 nm); **(B)** Cloro (479,5 nm); **(C)** Flúor (685,6 nm). Compostos estudados: (1) benzeno; (2) fluorobenzeno; (3) tolueno; (4) 2-fluorotolueno; (5) clorobenzeno; (6) bromobenzeno; (7) 4-clorotolueno; (8) solvente: isooctano.

2.1.2.1 Linha de Emissão de Carbono (247,9 nm)

Os dados apresentados na Tabela 2.2 foram selecionados do conjunto de resultados obtidos na linha de emissão de carbono para facilitar a comparação com os valores encontrados no estudo da linha de emissão de cloro (Tabela 2.3). Quando utilizada a lente biconvexa, os coeficientes de correlação [26] apresentam valores próximos da unidade para os três compostos estudados. Somente para clorobenzeno com o uso da lente cilíndrica foi obtido valor positivo para intercepto.

Tabela 2.2. Parâmetros das curvas analíticas obtidas na linha de emissão de carbono.

Parâmetros	Lente Biconvexa			Lente Cilíndrica		
	4-cloro tolueno	cloro benzeno	bromo benzeno	4-cloro tolueno	cloro benzeno	bromo benzeno
r^1	0,9976	0,9992	0,9992	0,9965	0,9554	0,9954
Intercepto	-6804	-1741	-1678	-2907	39475	-1500
Inclinação	4458	4584	4440	121147	153427	95625
Área ²	8942	15028	15028	15379	48614	7818
Resíduo ³	2,6	2,0	1,9	6,7	12,4	5,9

¹ coeficiente de correlação

² área referente a amostra de menor concentração

³ resíduo percentual calculado a partir da média dos resíduos em valores absolutos

Os resíduos percentuais ficaram acima de 5% somente quando usada a lente cilíndrica. A sensibilidade, representada pela inclinação das curvas analíticas, é maior quando usa-se a lente cilíndrica, apresentando valores de 20 a 30 vezes maiores³ que a lente biconvexa. Tal fato é explicável pelas características das lentes biconvexa e cilíndrica [28,29] pois, enquanto a lente biconvexa foca o sinal luminoso em um ponto da fenda de entrada do espectrômetro, a lente cilíndrica

faz a focagem como uma linha, cobrindo a fenda totalmente. Aumentando as contagens, aumenta também o ruído quadrático médio e a dificuldade do programa, que é baseado em variações da primeira derivada, de estabelecer a área cromatográfica, isto é, o início e fim do pico cromatográfico na presença de ruído mais elevado.

A Figura 2.2 mostra as curvas analíticas obtidas com o uso da lente biconvexa e cilíndrica nas condições descritas acima.

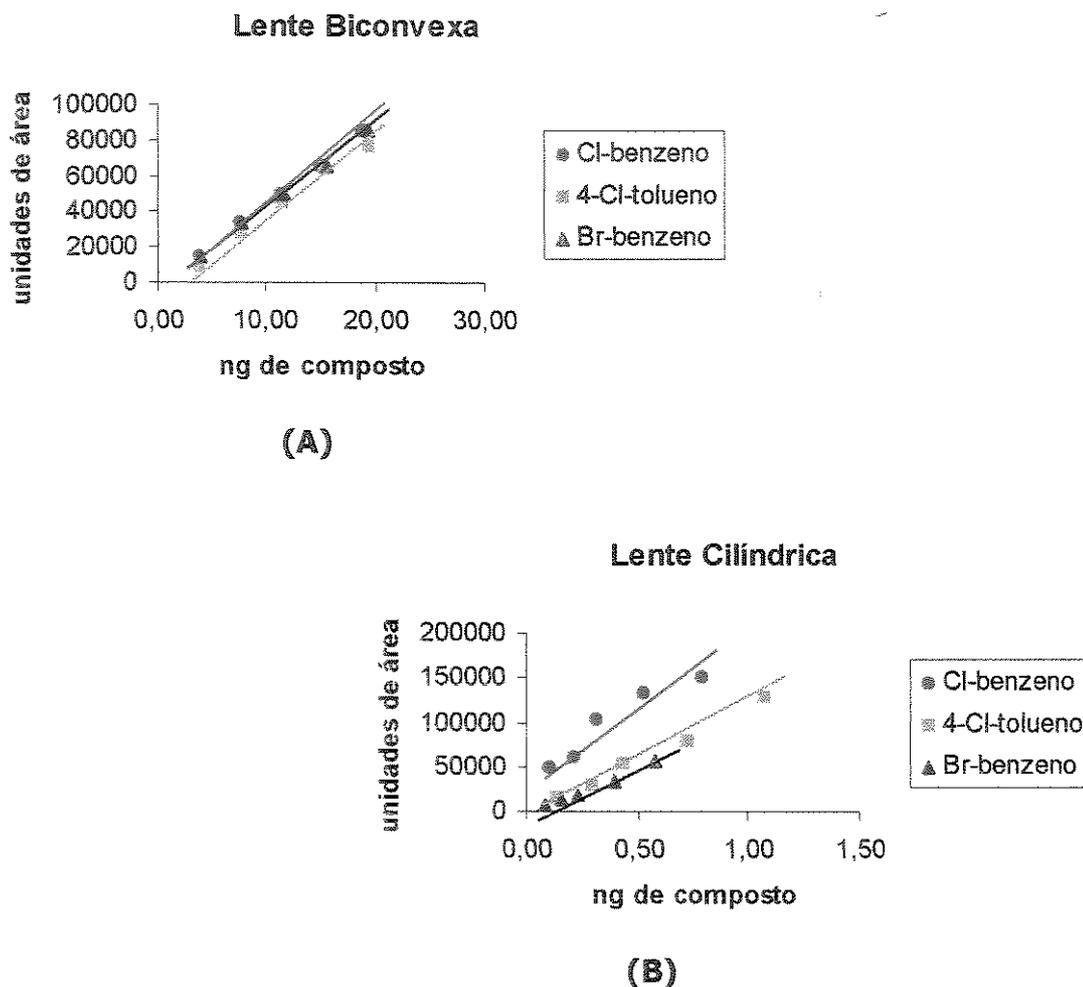


Figura 2.2. Curvas Analíticas obtidas nas linha de emissão de Carbono (247,9 nm). Focalização realizada por: **(A)** lente biconvexa **(B)** lente cilíndrica.

2.1.2.2 Linha de Emissão de Cloro (479,5 nm)

Observando os dados apresentados na Tabela 2.3, verificou-se que, na linha de emissão de Cloro, com o uso da lente cilíndrica o coeficiente de correlação para clorobenzeno se tornou mais próximo da unidade enquanto que para 4-clorotolueno não houve alteração significativa (de 0,9992 para 0,9991). Os interceptos para a lente cilíndrica se tornaram mais afastados do zero e as áreas para as menores concentrações de cada composto diminuíram. O resíduo percentual diminuiu significativamente para clorobenzeno (da ordem de 10 vezes) enquanto que aumentou para 4-clorotolueno.

Tabela 2.3. Parâmetros das curvas analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro

Parâmetros	Lente biconvexa		Lente cilíndrica	
	4-cl-tolueno	cl-benzeno	4-cl-tolueno	cl-benzeno
r^1	0,9992	0,9677	0,9991	0,9996
Intercepto	-1166	-1320	-5340	-3181
Inclinação	3287	3857	32414	33891
Area ²	12300	14311	7918	10858
Resíduo ³	3,2	9,7	4,6	0,95

¹ coeficiente de correlação

² área referente a amostra de menor concentração

³ resíduo percentual = média dos resíduos em valores absolutos

A Figura 2.3 mostra as Curvas Analíticas obtidas com o uso das lentes Biconvexa e Cilíndrica nas condições descritas acima.

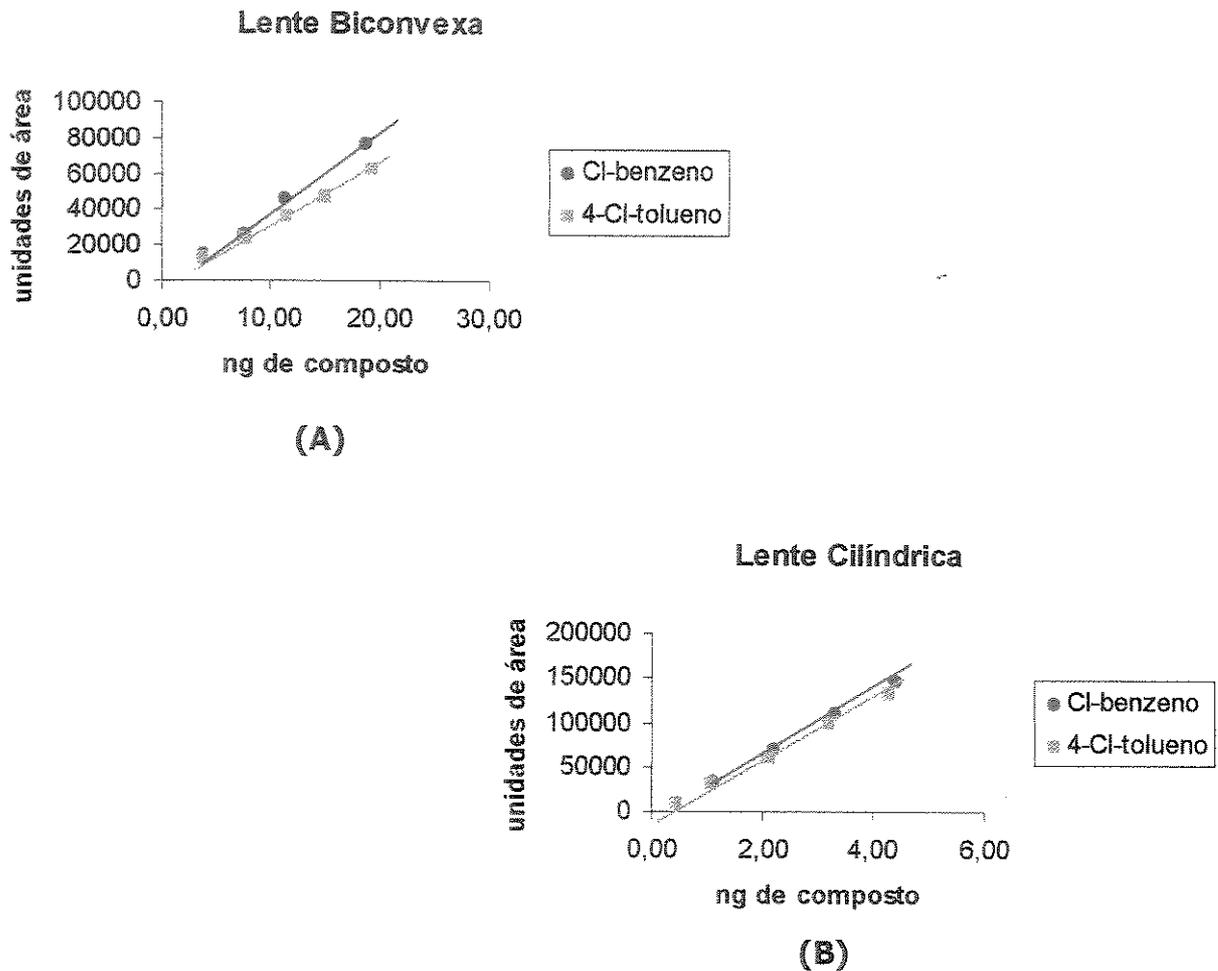


Figura 2.3 Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro (479,5 nm). Focalização realizada por: **(A)** lente biconvexa **(B)** lente cilíndrica.

2.1.2.3 Linha de Emissão de Flúor (685,6 nm)

Observando os parâmetros das curvas analíticas obtidas na linha de emissão de Flúor (Tabela 2.4) é possível verificar que para fluorobenzeno e 2-fluorotolueno, com o uso da lente cilíndrica os coeficientes de correlação são os mais próximos da unidade e que, comparativamente à lente biconvexa, as sensibilidades são cerca de dez vezes maior para o fluorobenzeno e cinco vezes para o 2-fluorotolueno. Coerentemente com as maiores sensibilidades, as menores áreas detectadas são substancialmente maiores com uso da lente cilíndrica. Quanto à confiabilidade de interpolação de resultados, elas são similares para os dois tipos de lentes, pois os resíduos percentuais se mantêm abaixo de 5% para ambas, com ligeira diminuição com a lente cilíndrica.

Tabela 2.4. Parâmetros das curvas analíticas obtidas na linha de emissão de Flúor

Parâmetros	Lente biconvexa		lente cilíndrica	
	F-benzeno	2-F-tolueno	F-benzeno	2-F-tolueno
r^1	0,9968	0,9960	0,9998	0,9971
Intercepto	3097	-1065	3113	12013
Inclinação	2077	3642	21960	21616
Área ²	6294	4623	38915	47276
Resíduo ³	1,6	4,5	1,5	2,6

¹ coeficiente de correlação

² área referente a amostra de menor concentração

³ resíduo percentual = média dos resíduos em valores absolutos

Portanto, para os compostos fluorados, o uso da lente cilíndrica possibilita diminuição significativa nas concentrações dos analitos permitindo o estudo de

amostras mais diluídas, o que é uma importante contribuição, pois analitos como os estudados comumente são quantificados em amostras ambientais ao nível de traços. As Curvas Analíticas são mostradas na Figura 2.4.

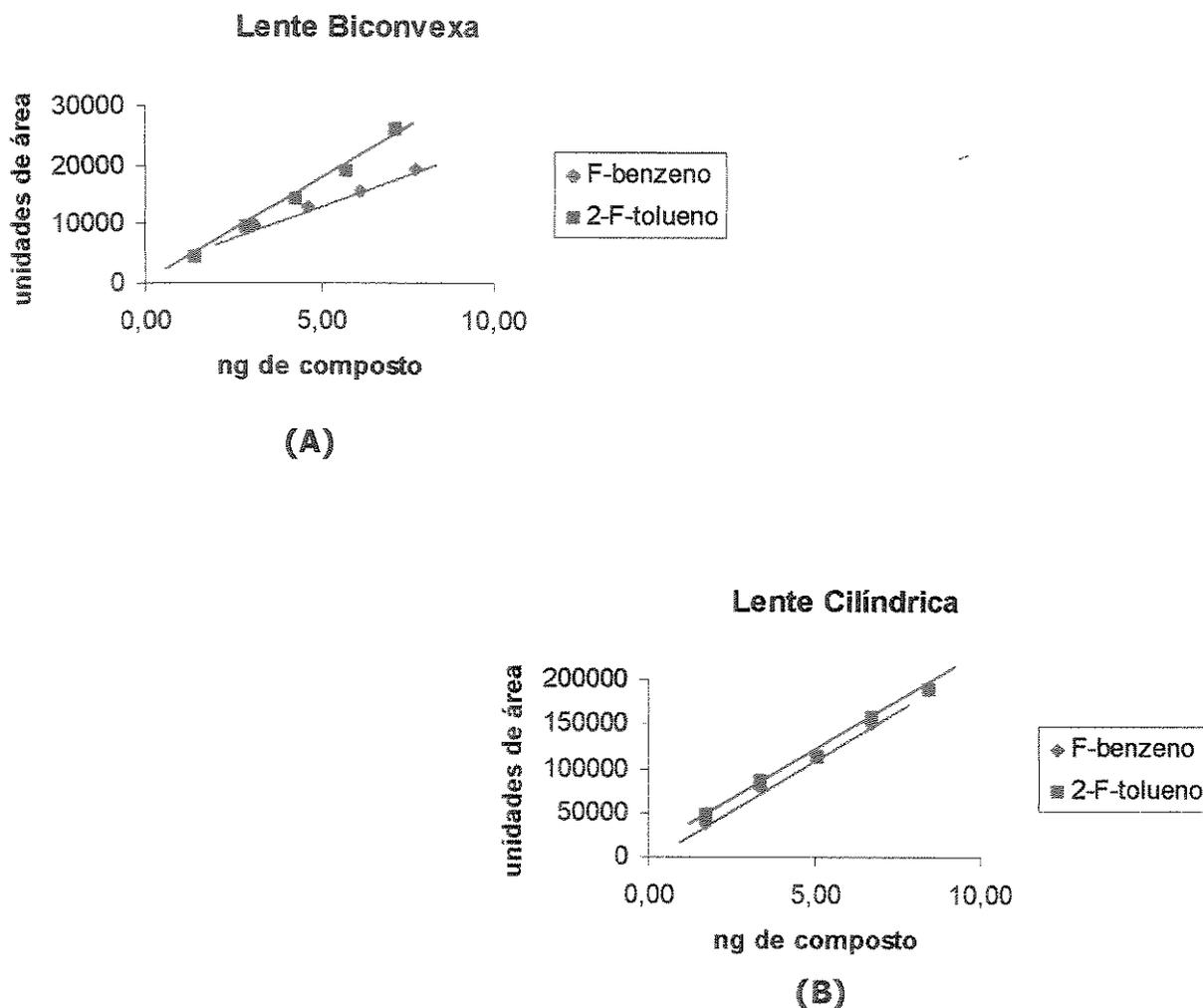


Figura 2.4. Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Flúor. Focalização realizada por: **(A)** lente biconvexa **(B)** lente cilíndrica.

2.1.3 Conclusões

Para avaliar a qualidade do ajuste dos dados experimentais a curva analítica, deve-se utilizar os valores do coeficiente de correlação associados aos resíduos [26,27]. Baseados nos dados apresentados, pode-se notar coerência entre esses dois parâmetros pois, quando os resíduos são menores, como os valores apresentados para lente cilíndrica na Tabela 2.4, os correspondentes coeficientes de correlação são os que mais se aproximam da unidade. O mesmo pode ser verificado na Tabela 2.2, neste caso favorecendo a lente biconvexa. Considerando-se o conjunto de dados das Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 nota-se uma tendência de maiores sensibilidades com a lente cilíndrica. Assim, pode-se concluir que, para os casos estudados, a lente cilíndrica favorece análises de amostras com menor concentração dos analitos. No entanto, como ocorre com qualquer detector de cromatografia, a maior sensibilidade costuma ser acompanhada de maior nível de ruído, o que diminui a relação S/R e pode tornar os resultados mais difíceis de interpretação quantitativa.

2.2 Filtragem de Ruído

Como discutido anteriormente, o aumento da sensibilidade é acompanhado de aumento do ruído, o que origina maior dificuldade de estabelecer as áreas dos picos cromatográficos via software do tipo que utilizamos. Neste software, o estabelecimento da área depende da correta atribuição do início e do fim do pico cromatográfico - definidos estes dois parâmetros o software faz o somatório dos sinais discretos (digitalizados) compreendidos entre eles. O início do pico é definido por análise das derivadas do sinal em relação ao tempo: o início do pico é o instante em que a derivada ultrapassa um valor limite (que pode ser definido pelo analista). Pelo mesmo princípio é estabelecido o fim do pico cromatográfico. Ocorre que na presença de ruído existe excessiva flutuação das derivadas, o que dificulta a detecção de início e fim com repetibilidade. Assim a atenuação do ruído com um filtro digital aumenta a confiabilidade das áreas obtidas e das correspondentes curvas analíticas. Os filtros digitais têm a vantagem de serem implementados no software de análise de dados, o que permite a pós-análise sem adulteração dos dados originais - comumente referidos como dados brutos.

Foram utilizados dois diferentes filtros para ruído, o de Média Móvel e o de Savitisky Golay (S. Golay) para equações do 2º grau, ambos com 7 e 15 fatias - por fatia entende-se quantos dados sequenciais, no caso 7 ou 15 dados, são submetidos ao algoritmo de atenuação de ruído. Os dois sistemas de filtragem foram aplicados aos dados obtidos com o 4-clorotolueno e o 2-fluorotolueno, nas concentrações anteriormente descritas no item 2.1.1, monitorando-se as linhas de emissão de Cloro e Flúor, respectivamente, com foco realizado por lente cilíndrica. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Comparação dos parâmetros das curvas após uso de filtros digitais

	Filtros	Sem filtro	Média Móvel	Média Móvel	S.Golay	S. Golay
	Parâmetros		(7 fatias)	(15 fatias)	(7 fatias)	(15 fatias)
4-clorotolueno	r^1	0,9994	0,9999	0,9988	0,9994	0,9992
	Intercepto	-6513	-6239	-4452	-8168	-3602
	Inclinação	32735	33580	33462	32832	32383
	Rejeição ²	1/13	6/14	3/15	3/13	2/15
	Resíduo ³	3,3	0,9	4,2	7,4	2,9
	Area ⁴	7211	7929	9531	7660	10139
2-fluorotolueno	r^1	0,9971	0,9983	0,9956	0,9999	0,9999
	Intercepto	12012	13375	13031	13225	12687
	Inclinação	21616	21728	22262	21958	22039
	Rejeição ²	3/15	4/15	2/15	5/15	5/15
	Resíduo ³	2,6	2,5	3,1	0,9	0,8
	Area ⁴	47276	47919	49530	48511	48153

¹ coeficiente de correlação

² número de pontos rejeitados pelo teste de Huber, $k=2$; (exemplo: 1/13 = 1 rejeitado em um total de 13)

³resíduo percentual = média dos resíduos em valores absolutos

⁴área referente a amostra de menor concentração

Para 4-clorotolueno, o coeficiente de correlação mais próximo da unidade ocorre quando se utiliza o filtro Média Móvel com 7 fatias. Os valores obtidos para S. Golay (7 e 15 fatias) não diferem muito do obtido sem filtragem. O mesmo não é verificado para 2-fluorotolueno pois, comparando os coeficientes de correlação, tem-se um valor mais próximo da unidade com o uso do filtro S. Golay (7 ou 15 fatias).

O menor valor de intercepto para 4-clorotolueno é obtido com S.Golay 15 fatias; assim como a menor quantidade de pontos rejeitados (somente 2 nos 15 obtidos) e a maior contagem para a menor área (correspondente ao analito presente em menor concentração). A sensibilidade apresenta pouca diferença com

o uso ou não de filtros, variando no máximo 3,5 %. Os menores resíduos foram obtidos com o filtro de Média Móvel 7 fatias (0,9%) e S. Golay 15 fatias (2,9%).

Para 2-fluorotolueno, o menor intercepto é verificado na ausência de filtragem seguido pelo obtido com S.Golay 15 fatias. As maiores sensibilidades são observadas com os filtros Média Móvel e S.Golay, ambos com 15 fatias. A menor quantidade de pontos rejeitados é verificada com o filtro de Média Móvel 15 fatias (2 em 15 dados). Os menores resíduos são obtidos com o filtro S. Golay 7 e 15 fatias e as maiores contagens para menor área foram observadas com Média Móvel de 15 fatias, e S.Golay 7 e 15 fatias.

No caso dos compostos estudados a melhor situação é a obtida com o filtro S. Golay (15 fatias). Apesar deste não apresentar os melhores valores para todos os parâmetros individuais, quando se avalia mais detalhadamente os correspondentes verifica-se que:

- 4-clorotolueno: maior contagem para menor concentração, resíduo baixo, pequena quantidade de dados rejeitados, menor valor de intercepto e boa inclinação e correlação.
- 2-fluorotolueno: correlação muito próxima da unidade, menor resíduo percentual, boa sensibilidade e valor de contagem para a menor área.

2.3 Comparação entre o uso de lente cilíndrica e feixe de fibras ópticas

O feixe luminoso oriundo do plasma geralmente é focalizado através de lentes, sendo que no percurso que realiza até chegar ao monocromador, sofre interferências do meio externo. A fibra óptica, por suas características, deve minimizar este problema. Após comparar o uso das lentes cilíndrica e biconvexa, realizou-se um estudo para avaliar a sensibilidade e a seletividade do protótipo CG-PIM com focalização empregando lente cilíndrica e fibra óptica, para transmissão de sinais plasma-monocromador.

2.3.1 Adaptação do feixe de Fibras Ópticas no Protótipo CG-PIM

As comparações de resultados com uso de lente e feixe de fibras ópticas envolveram constantes alternâncias entre os dois sistemas de focagem óptica e, como os suportes ópticos para a lente e o feixe eram diferentes, observou-se que nas trocas ocorriam desalinhamento entre eles e o feixe luminoso. A consequência era de que, devido aos frequentes realinhamentos, perdia-se confiabilidade nos resultados a serem comparados. Para possibilitar a alternância entre os dois sistemas de focalização do sinal do plasma sem perda de focagem óptica de um ou outro sistema foi projetada a peça mostrada na Figura 2.5. Este dispositivo, confeccionado na Oficina do IQ-Unicamp, tem um cabeçote, no qual é preso o feixe de fibras ópticas. Este cabeçote pode ser retirado e recolocado num suporte óptico por um sistema "quick connection", sem perda de seu alinhamento com a emissão do plasma. Este sistema de suporte da fibra óptica foi posicionado *entre* o plasma e o suporte da lente cilíndrica, de forma que este não precisava ser movido para uso da fibra óptica. Com este arranjo os dois sistemas puderam ser alternados sem perda do alinhamento óptico entre eles e o feixe luminoso oriundo do plasma.

2.3.2 Condições de Estudo

- (a) Módulo de cromatografia: Cromatógrafo Gasoso HP 5890 serie II (Hewlett Packard, Avondale, PA, EUA) equipado com injetor "split-splitless", coluna ECONO-CAP SE-30, comprimento = 30 m, d.i.=0,25 mm, espessura do filme=0,25 μm (Alltech, Deerfield, IL, EUA); gás de arraste: Hélio 99,997% (White Martins, Osasco, São Paulo, Brasil). Temperaturas: injetor = 200°C; forno da coluna: 40°C por 3 minutos, 40°C a 125°C a 20°C min^{-1} . Volume de amostra injetada: 0,3 μL ; razão de divisão 1:60.
- (b) Módulo de plasma: potência incidente de microondas = 70 W; vazão do gás de alimentação do plasma = 158 mL min^{-1} .
- (c) Módulo óptico e de coleta de sinal: lente cilíndrica ($f= 15 \text{ cm}$, modelo # 43924 – Oriel, Stradford, CT, EUA); feixe de fibras óticas (modelo #77403 – ORIEL, Straford, CT, EUA); comprimentos de onda monitorados: 247,9 nm, 479,5 nm, linhas de emissão de Carbono e Cloro, respectivamente. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} .
- (d) Reagentes: soluções em isooctano de clorobenzeno e 4-clorotolueno. Na linha de Cloro, variando as concentrações de 290 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 3400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para lente cilíndrica e 1100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 5700 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para fibra óptica. Na linha de Carbono de 36 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 270 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.3.3 Resultados

As Tabelas 2.6 e 2.7 indicam, nas linhas de Carbono e de Cloro, que as maiores sensibilidades (área por nanograma de composto) foram obtidas com a lente cilíndrica, destacadamente na linha do cloro, em que as sensibilidades com a lente cilíndrica são aproximadamente o dobro das observadas com a fibra óptica.

Coerentemente, as áreas medidas para as menores quantidades de analito são maiores com o uso da lente cilíndrica. Por outro lado, na linha de carbono os melhores coeficientes de correlação e menores resíduos foram obtidos com a fibra óptica - o que indica melhores ajustes dos dados às suas curvas analíticas. Estes resultados sugerem que inexistindo a necessidade de sensibilidades elevadas o uso de fibras ópticas é potencialmente mais conveniente do que o de lente cilíndrica - ao que soma-se o fato da maior facilidade de alinhamento óptico com a fibra, que é conectada ao monocromador por um encaixe fixo.

Na linha de emissão de Carbono, o ruído medido com uso da lente cilíndrica apresentou um valor de 43 mV, enquanto que com a fibra óptica verificou-se 21 mV, o equivalente a metade do anterior. No entanto, as sensibilidades (e as menores áreas) ficaram em torno de 5 vezes maiores do que as obtidas com a fibra óptica. Isto significa uma melhor relação sinal/ruído, para lente cilíndrica apesar do ruído ser mais elevado. O mesmo não é verificado na linha de emissão de Cloro, onde a relação S/R se mantém inalterada.

Tabela 2.6. Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Carbono (247,9 nm)

	Lente Cilíndrica		Fibra Óptica	
	Cl-benzeno	4-Cl-tolueno	Cl-benzeno	4-Cl-tolueno
r^1	0,9554	0,9965	0,9996	0,9994
Intercepto	39475	-2906	1342	2320
Inclinação	153426	121146	78617	73461
Área ²	48614	15378	9269	10309
Resíduo ³	12,7	6,7	2,9	2,7

¹ coeficiente de correlação

² área referente a amostra de menor concentração

³ resíduo percentual calculado a partir da média dos resíduos em valores absolutos

A Figura 2.6 mostra as Curvas Analíticas obtidas na linha de Emissão do Carbono e a Figura 2.7 mostra as Curvas Analíticas obtidas na linha de Emissão do Cloro.

Tabela 2.7. Parâmetros das Curvas Analíticas obtidas na linha de emissão de Cloro (479,5 nm)

	Lente Cilíndrica		Fibra Óptica	
	Cl-benzeno	4-Cl-tolueno	Cl-benzeno	4-Cl-tolueno
r^1	0,9973	0,9981	0,9974	0,9978
Intercepto	13512	5657	1498	-570
Inclinação	8289	7847	1588	1414
Área ²	21715	17004	10097	7620
Resíduo ³	4,7	3,0	3,2	2,9

¹ coeficiente de correlação

² área referente a amostra de menor concentração

³ resíduo percentual calculado a partir da média dos resíduos em valores absolutos

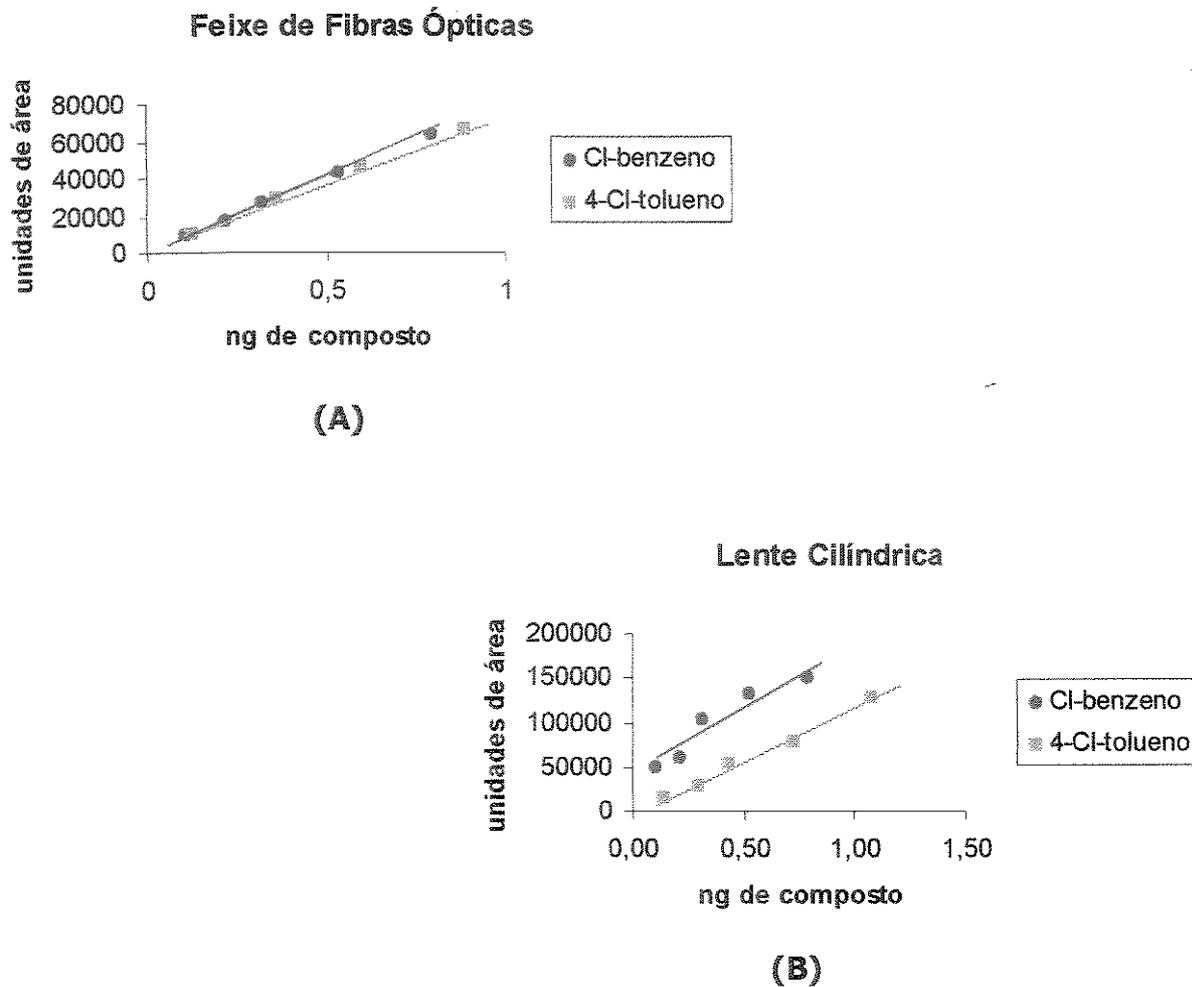


Figura 2.6 Curvas Analíticas para clorobenzeno e 4-clorotolueno obtidas na linha de emissão de Carbono. Focalização feita com: **(A)** feixe de fibras ópticas **(B)** lente cilíndrica.

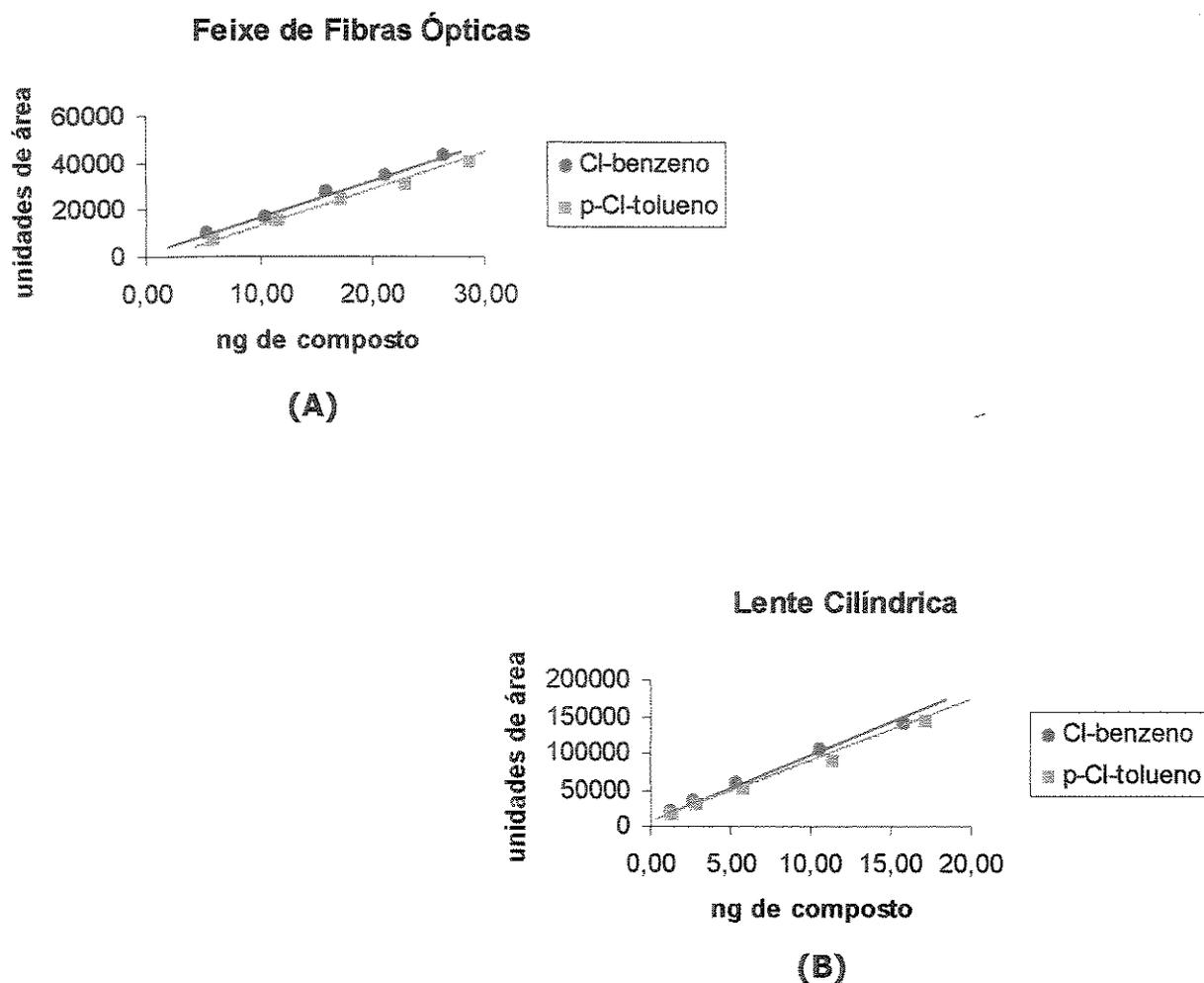


Figura 2.7 Curvas Analíticas para clorobenzeno e 4-clorotolueno obtidas na linha de emissão de Cloro. Focalização feita com: **(A)** feixe de fibras ópticas **(B)** lente cilíndrica.

2.3.4 Conclusões

Os resultados obtidos sugerem que a fibra óptica tende a possibilitar a obtenção de curvas analíticas mais confiáveis, ao que acresce que a utilização da fibra óptica também tem a vantagem de evitar constantes realinhamentos, comuns nos sistemas que utilizam lentes. Em vista da presente discussão, a menos que seja necessário baixo limite de detecção, o uso da fibra óptica parece-nos mais favorável. No entanto, estes experimentos são parciais e seria necessária uma avaliação mais detalhada, considerando-se os analitos (possivelmente classes deles), suas quantidades e as linhas de emissão a serem monitoradas.

Capítulo 3

Neste capítulo, são descritos estudos realizados com o objetivo de comparar o desempenho do Detector de Plasma de Hélio Induzido por Microondas (PIM) com um Detector por Captura de Elétrons, detectores frequentemente utilizados para análises de compostos organoalogenados.

Foram construídas Curvas Analíticas para os compostos 4-clorotolueno e 2-fluorotolueno, utilizando os dois detectores. Os resultados são comparados em termos de sensibilidade, detectabilidade e sensibilidade.

3.1 Condições de Estudo

3.1.1 CG-PIM

- (a) Reagentes: Soluções em isooctano de 2-fluorotolueno e 4-clorotolueno ($1589 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $15838 \mu\text{g mL}^{-1}$), todos grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA). Essas concentrações equivalem a massas de 9,50 a 47,5 ng detectadas. As amostras foram injetadas em triplicata e os resultados submetidos a um teste de rejeição (Teste de Hubber) para exclusão dos valores anômalos.
- (b) Cromatógrafo: HP 5890 serie II (Hewlett Packard, Avondable, PA, EUA) equipado com injetor "split-splitless", coluna ECONO-CAP SE-30 comprimento=30 m, d.i.=0,25 mm, espessura do filme=0,25 μm (Alltech, Deerfield, IL, USA); gás de arraste: Hélio 99,997% (White Martins, Osasco, São Paulo, Brasil) vazão = $0,98 \text{ mL min}^{-1}$. Temperaturas: injetor = 200°C ; forno da coluna: 40°C por 3 minutos, 40°C a 125°C a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Volume de amostra injetada: $0,3 \mu\text{L}$; razão de divisão 1:60.
- (c) Módulo de plasma: potência de microondas incidente: 70 W; vazão do gás de alimentação do plasma (Hélio): 158 mL min^{-1} .
- (d) Módulo óptico e de coleta de sinal: lente cilíndrica ($f = 15 \text{ cm}$, modelo # 43924 – Oriel, Stamford, CT, EUA); comprimentos de onda monitorados: 479,5 nm e 685,6 nm, linhas de emissão de cloro e flúor, respectivamente. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} .

3.1.2 Detector por Captura de Elétrons

- (a) Reagentes: Soluções em isooctano de 2-fluorotolueno e 4-clorotolueno ($1203 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $19240 \mu\text{g mL}^{-1}$) todos grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA). Estas concentrações equivalem a massas de 7,20 - 57,7 ng

detectadas. As amostras foram injetadas em triplicata e os resultados submetidos a um teste de rejeição (Teste de Huber) para exclusão dos valores anômalos.

- (b) Cromatógrafo: AutoSystem XL Gas Chromatograph (Perkin Elmer, EUA) equipado com Detector por Captura de Elétrons e injetor "split-splitless", coluna PE-1HT, comprimento = 30 m, d.i.= 0,25 mm, espessura do filme=0,1 μm (Perkin Elmer, EUA); gás de arraste: Hélio 99.997% vazão = 1,00 mL min^{-1} , gás complementar do detector: nitrogênio 99,999 %, ambos fornecidos pela White Martins (Osasco, São Paulo, Brasil). Temperaturas: injetor = 220°C; detector= 220°C; forno da coluna: 80°C por 3 minutos, de 80°C a 120°C a 10°C min^{-1} , 120°C por 6 minutos. Volume de amostra injetada: 0,3 μL ; razão de divisão 1:60.
- (c) Coleta de dados: Software TurboChrom4 Desktop Data System (The Perkin Elmer Corporation - PE Nelson Division, EUA). Taxa de coleta de dados: 6,25 pontos s^{-1} .

A Figura 3.1, mostra o esquema de um detector por captura de elétrons.

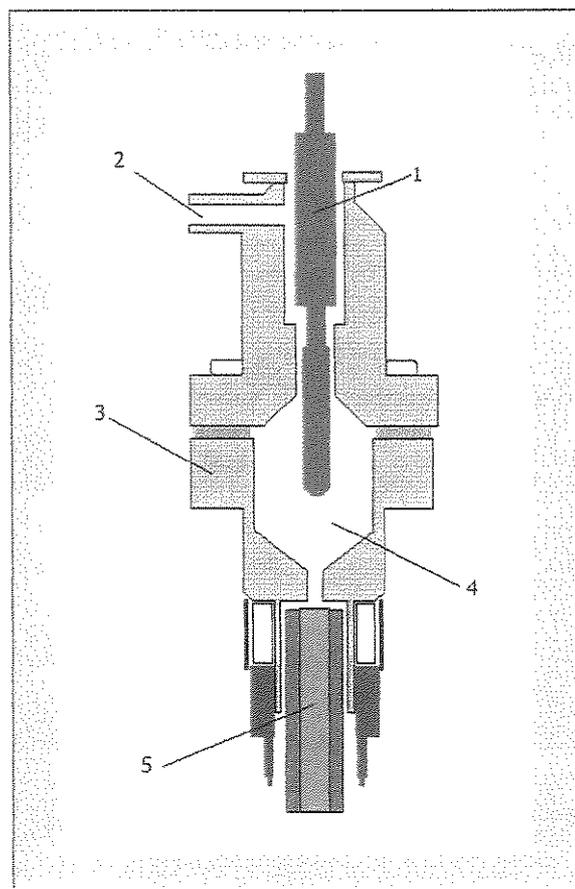


Figura 3.1 Esquema do Detector por Captura de Elétrons: (1) Anôdo (fonte radioativa ^{63}Ni , β -emissor); (2) Saída de Gases; (3) Cátodo; (4) Cavidade; (5) Coluna Cromatográfica.

3.2 Resultados

A Figura 3.2 mostra uma importante diferença do PIM em relação ao detector por captura de elétrons. Como o PIM é um detector seletivo permite o monitoramento de linhas de emissão específicas, nas quais obtem-se sinais apenas para os compostos que possuem os correspondentes elementos de interesse. Isso pode ser verificado nos cromatogramas da Figura 3.2, que mostram uma mistura de 2-fluorotolueno e 4-clorotolueno em concentrações similares analisadas nos dois detectores. O detector por captura de elétrons não discrimina bromo de cloro e a resposta do detector depende da estrutura molecular do analito [30]. No caso do

captura de elétrons, Figura 3.2 (A), observa-se os dois organoalogenados detectados na mesma corrida cromatográfica, enquanto que os resultados com o PIM mostram que o composto organoclorado foi detectado numa corrida, monitorando-se a linha de emissão de Cloro, Figura 3.2 (B), e o organofluorado em outra corrida, na linha de emissão de Flúor, Figura 3.2 (C), o que é resultado da elevada seletividade do PIM.

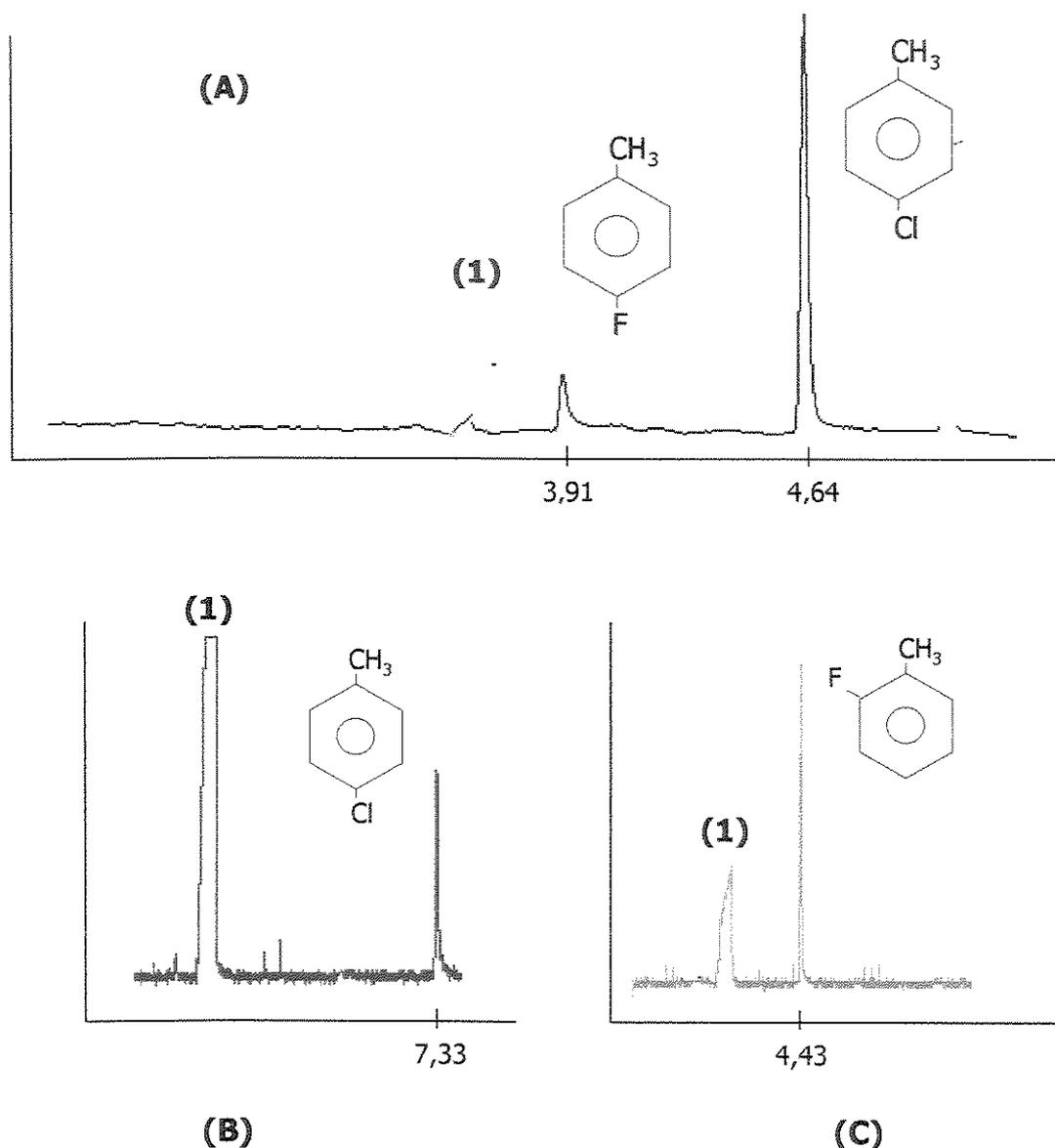


Figura 3.2. Mistura 4-clorotolueno e 2-fluorotolueno em isooctano (A) captura de elétrons: massa do elemento de interesse: 7,2 ng (B) PIM: linha de emissão de Cloro 479,5 nm (C) PIM: linha de emissão de Flúor 685,6 nm; massa do elemento de interesse: 9,5 ng. (1) isooctano (solvente). Tempo de retenção em minutos.

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram os parâmetros das Curvas Analíticas obtidas para os compostos estudados empregando os dois detectores.

Tabela 3.1 Parâmetros das Curvas Analíticas para 4-clorotolueno obtidas com Detector por Captura de Elétrons e PIM.

	Detector captura de elétrons	PIM
r^1	0,9993	0,9999
Inclinação	33514	33580
Intercepto	26739	-6239
Rejeição ²	5/17	6/14
Resíduo ³	1,84	0,92
Área ⁴	90873	7929

¹ coeficiente de correlação

² número de pontos rejeitados pelo teste de Huber, $k=2$

³ resíduo percentual médio

⁴ área referente a amostra de menor concentração

Observando a Tabela 3.1, vemos que, para 4-clorotolueno, as sensibilidades de detecção não são substancialmente diferentes para o captura de elétrons e o PIM. Os valores dos coeficientes de correlação variam pouco com o modo de detecção. O valor do intercepto aumenta da ordem de 4 vezes com o uso do captura de elétrons. Os valores de contagens para a menor área, isto é, a área relativa aos picos de menor concentração e os resíduos aumentam para o captura de elétrons.

Tabela 3.2. Parâmetros das Curvas Analíticas para 2-fluorotolueno obtidas com Detector por Captura de Elétrons e PIM.

	Detector por captura de elétrons	PIM
r^1	0,9833	0.9999
Inclinação	5132	22039
Intercepto	5830	12687
Rejeição ²	2/17	5/15
Resíduo ³	8.34	0,78
Área ⁴	16217	48153

¹ coeficiente de correlação

² número de pontos rejeitados pelo teste de Huber, $k=2$

³ resíduo percentual médio

⁴ área referente a amostra de menor concentração

Observando a Tabela 3.2, nota-se que com PIM, tem-se um coeficiente de correlação mais próximo da unidade. A sensibilidade do captura de elétrons, comparada pela inclinação da curva, é pelo menos 4 vezes menor do que a observada para o PIM. O valor para o intercepto diminui à metade com o uso do captura de elétrons e o resíduo é visivelmente maior.

3.3 Conclusões:

Conforme já discutido (Capítulo 2, item 2.1.3), para avaliar a qualidade do ajuste dos dados experimentais à curva analítica, deve-se utilizar os valores do coeficiente de correlação associados aos resíduos [26]. Baseados nos dados apresentados (Tabela 3.1 e 3.2), pode-se notar que o PIM apresenta melhor resultado nos dois casos estudados. Considerando os dois analitos em questão, o PIM apresentou melhor desempenho para 2-fluorotolueno, em todos os aspectos comparados (Tabela 3.2) e, para 4-clorotolueno, o PIM apresentou sensibilidade semelhante ao detector por captura de elétrons para 4-clorotolueno. O conjunto destas características, aliado ao recurso de discriminar entre fluorados e clorados, sugere que o PIM seja mais adequado e versátil que o detector por captura de elétrons para análise de organoalogenados.

Capítulo 4

Neste capítulo, são descritas a montagem e teste de uma mini-tocha protegida para uso em substituição as celas de detecção usuais (tubos de quartzo). A mini-tocha foi montada com um conjunto de capilares de sílica fundida de d.e. = 0,3 mm e d.i. = 0,25 μm envolvendo um tubo central de 1,1 mm (de aço inoxidável). Os projetos das partes da mini-tocha, sua conexão à cavidade ressonante e conexão da cela de detecção ao corpo da minitocha passaram por várias etapas de revisões e alterações. Os testes com o dispositivo foram realizados utilizando-se soluções metanólicas de trimetilfosfato, monitorando-se a linha de emissão de fósforo (253,6 nm).

4.1 Construção do Dispositivo - características gerais do projeto

Para avaliação das dimensões possíveis para a tocha a ser construída foi necessário conhecer detalhadamente o dispositivo atual (em uso), um tubo de quartzo com as dimensões de 1 mm d.i. e 3 mm d.e. e o adaptador cela/cavidade mostrados na Figura 4.1.

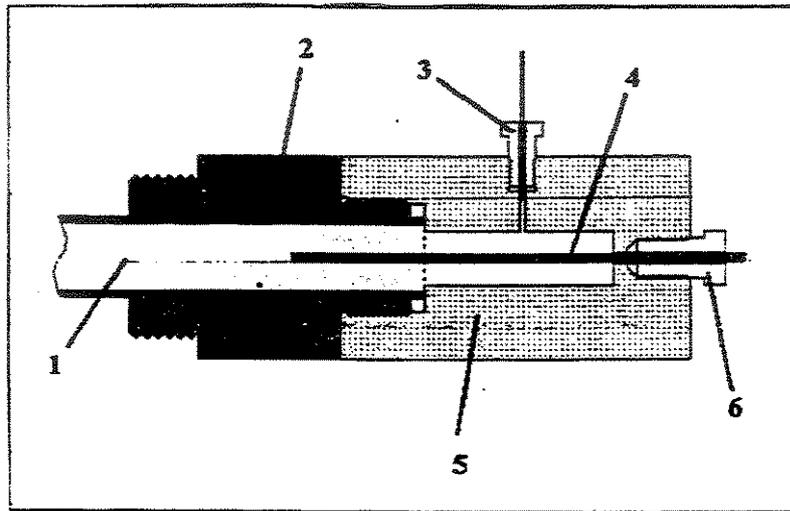


Figura 4.1 Adaptador cela/cavidade utilizado no protótipo. (1) cela de detecção; (2) peça frontal; (3) conexão e tubo para alimentação de hélio; (4) coluna cromatográfica capilar; (5) peça traseira; (6) conexão da coluna cromatográfica.

A mini-tocha foi projetada com duas partes (Peças A e B, mostradas na Figura 4.2), para facilitar sua montagem e manutenção. As partes foram dimensionadas para facilitar o acoplamento à cavidade ressonante, com conexões isentas de vazamentos de gases. A parte B é uma câmara que alimenta o gás de sustentação do plasma; nela é conectada a coluna cromatográfica (pela anilha e porca mostradas à direita no detalhe da parte B); a extremidade da esquerda da parte B é rosqueada à extremidade direita da parte A; nesta conexão é usado um anel de borracha para vedar vazamentos de gás. A parte A tem uma

segunda câmara, onde é alimentado o gás de cortina, que flui pelos capilares. A cela de detecção é fixada sobre os capilares, de forma que para dentro dela fluem o gás de plasma, o gás de cortina (pelos capilares) e o efluente da coluna cromatográfica.

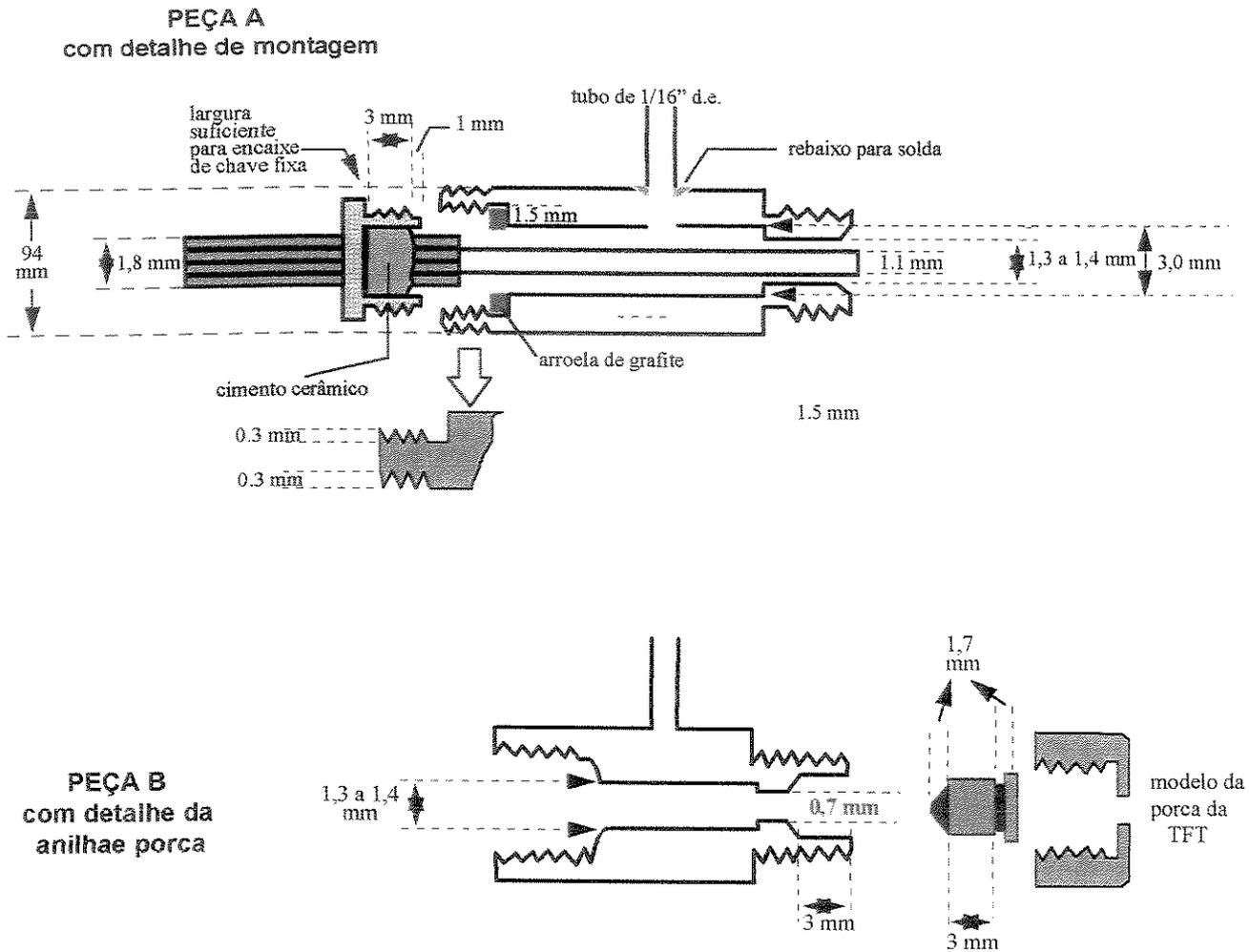


Figura 4.2 Dispositivo projetado. Peça A parte frontal onde se fixa a tocha; Peça B, parte traseira, onde se conecta a coluna cromatográfica. Pela Peça A é alimentado o gás que flui pelos capilares de sílica fundida e forma a cortina de proteção; pela Peça B é alimentado o gás (He) de suporte do plasma.

4.1.1 Confeção da mini-tocha

Uma dificuldade na construção deste dispositivo foi manter os capilares de sílica fundida aderidos e alinhados longitudinalmente com o tubo central de aço inoxidável. Numa primeira tentativa foi construído manualmente um modelo, prendendo-se os capilares externos ao central com anéis de borracha de silicone. A este conjunto foi aplicada uma resina de poliimida (Polyimide Resin, #20445, Restek Corporation, EUA) para a aderência. Este procedimento foi descartado porque a resina provocava a adesão dos capilares entre si, mas não com o tubo central.

Foi tentada a aplicação da resina ao tubo central, assentamento dos capilares e imobilização com anéis de borracha durante o processo de polimerização da resina. Este procedimento é de difícil manipulação e várias vezes resultou na obstrução da extremidade do capilar com a resina, sendo portanto descartado.

Foram então confeccionados moldes em resina epóxi (Durepoxi) utilizando como forma um modelo de tocha feita com os capilares presos com anéis de borracha. Este molde, mostrado na Figura 4.3, possibilitou a colagem dos capilares em duas séries de sete capilares; assim 14 capilares de sílica fundida envolvem totalmente o de aço inoxidável.

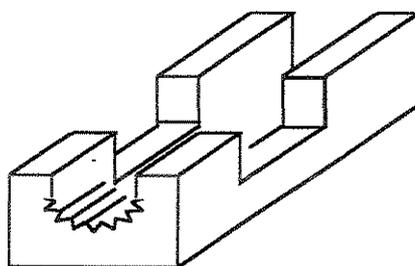


Figura 4.3 Molde de resina epóxi utilizado para construção da tocha.

Para fixar os capilares ao redor do tubo de aço, utilizando o molde (Figura 4.3), foram testados dois materiais: um cimento cerâmico (Sauereisen, Insa-Lute#1- Paste) e a resina de

poliimida anteriormente citada. A resina de poliimida foi definida como a mais adequada pois é de fácil aplicação e tem processo de cura mais simples e rápido.

O processo finalmente definido para confecção da minitocha é descrito a seguir.

Os capilares são arranjados sobre um molde construído em resina epóxi e coloca-se sobre eles 3 gotas de n-pentano (solvente de baixo ponto de ebulição). Aplica-se a resina de poliimida no tubo de aço (previamente limpo também com n-pentano) e cuidadosamente adapta-se o tubo sobre os capilares mantendo-o pressionado por aproximadamente um minuto. Deixa-se secar por aproximadamente uma hora à temperatura ambiente e a seguir coloca-se em estufa ($T^{\circ}=80^{\circ}\text{C}$) por 2 horas.

4.1.2 Conexão da Mini-tocha à cavidade

Esta conexão necessitou do projeto de um adaptador, mostrado na Figura 4.4, feito em duas partes de latão e uma parte central de Celeron. A confecção em três partes de materiais distintos tem três finalidades: (1) A parte da esquerda (Figura 4.4) deve ser de metal para rosquear na tampa frontal da cavidade (esta é a forma mais simples de manter o conjunto centrado em relação à cavidade). (2) A parte central, em Celeron, tem um orifício (18 mm de comprimento) onde fica assentada a cela de deteção de quartzo (tubo mostrado na Figura 4.3), o que diminui a possibilidade de quebra da cela de quartzo por contacto com material duro como metal. Por outro lado, a mini-tocha deve operar aquecida - tipicamente a 200°C - mas a cavidade deve operar a baixas temperaturas (algumas inclusive são refrigeradas a água [21]); a parte central em Celeron auxilia na isolação térmica da cavidade. (3) Parte da direita em latão para o rosqueamento da minitocha (pela nossa experiência as roscas em Celeron tem pouca durabilidade).

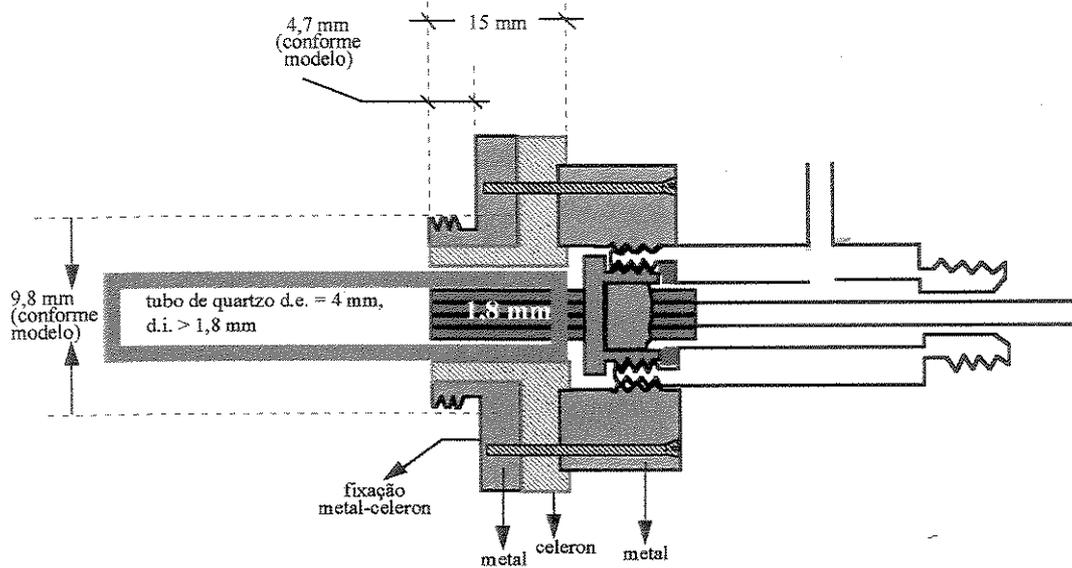
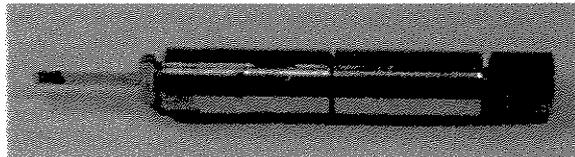


Figura 4.4 Detalhe da peça utilizada para conexão do dispositivo à cavidade.

As fotos abaixo, mostram o dispositivo construído e testado.

(A)



(B)

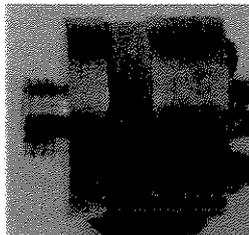


Figura 4.5 Fotos digitalizadas: (A) mini-tocha, esquematizada na Figura 4.2; (B) detalhe da peça utilizada para conexão do dispositivo a cavidade, esquematizada na Figura 4.4

4.2 Testes com a mini-tocha

4.2.1 Adaptações no Protótipo para uso da mini-tocha

Para substituição da cela de quartzo convencional pela mini-tocha, foi necessário: montar uma linha de gás específica que permitisse as vazões necessárias do gás de proteção (blindagem) de 50 a 1000 mL min⁻¹ para hélio e de 90 a 950 mL min⁻¹ para argônio e realizar um reajuste no posicionamento da cavidade, suporte da lente e monocromador. Os estudos utilizando argônio não foram conclusivos, por isso não são relatados neste trabalho.

4.2.2 Condições de estudo

- (a) Reagentes : Solução metanólica de trimetilfosfato 1060 µg mL, grau analítico (Aldrich, Milwaukee, WI, EUA).
- (b) Cromatógrafo Gasoso HP 5890 serie II (Hewlett Packard, Avondale, PA, EUA) equipado com injetor "split-splitless", coluna ECONO-CAP SE-30, comprimento = 30 m, d.i.= 0,25 mm, espessura do filme=0,25 µm (Alltech, Deerfield, IL, EUA); gás de arraste: Hélio 99,997% (White Martins, Osasco, São Paulo, Brasil), vazão do gás de arraste: 0,98 mL min⁻¹. Temperaturas: injetor = 200 °C; forno da coluna: 40 °C por 3 minutos, 40 °C a 125 °C a 20°C min⁻¹. Volume de amostra injetado: variável.
- (c) Módulo de plasma: potência de microondas incidente variável de 50 a 100 W; vazão de gás (hélio) de suporte do plasma variável de 158 a 331 mL min⁻¹, vazão do gás de proteção (hélio) variável de 0 a 1,0 L min⁻¹.

(d) Módulo óptico e de coleta de sinal: lente cilíndrica ($f= 15$ cm, modelo # 43924 – Oriel, CT, EUA); comprimentos de onda monitorados: 253,6 nm e 685,6 nm, linhas de emissão de Fósforo e Flúor, respectivamente. Taxa de coleta de dados: 20 pontos s^{-1} .

4.2.3 Resultados

4.2.3.1 Inicialização do plasma

Para inicializar o plasma mantém-se fechada a válvula de controle do gás de proteção, ajusta-se a vazão de gás de suporte para cerca de 160 mL min^{-1} , aciona-se a fonte de microondas, ajustada para uma potência incidente de 80 W e introduz-se um fio de níquel-crômio na zona de formação do plasma. Depois do plasma aceso abre-se progressivamente a vazão do gás de proteção - atingindo valores de até 1 L min^{-1} sem prejuízos aparentes a estabilidade do plasma formado. A potência refletida observada durante a operação com diferentes potências incidentes variou em torno de 14 mV, valor similar ao obtido com a cela convencional (tubo de quartzo d.i.= 1,0 mm; d.e. = 3,0 mm).

4.2.3.2 Efeito da vazão de gás e potência de microondas incidente

Foram variadas a potência incidente de microondas e a vazão do gás de proteção e suporte do plasma. Os valores S/R foram utilizados como parâmetro de comparação para escolha das condições de operação do plasma que proporcionam maior quantidade de sinal relativo para uma mesma quantidade de analito.

A potência de microondas incidente foi variada no intervalo de 50 W, valor mínimo necessário para manter o plasma aceso quando na passagem do solvente, e 90 W, máximo indicado pelo fabricante como seguro para aumentar o tempo de vida útil do equipamento.

A Figura 4.6 mostra que, no intervalo estudado, na linha de emissão de fósforo, com potência incidente de 70 W se tem boa relação sinal/ruído e evita-se o aquecimento do cabo coaxial, problema discutido no Capítulo 1, item 1.2.2.2.

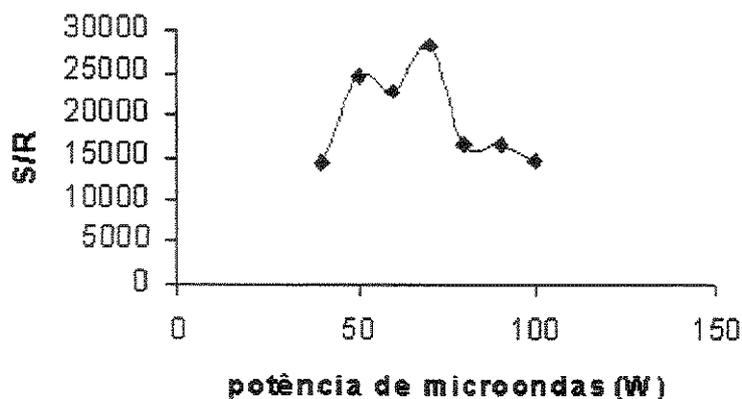
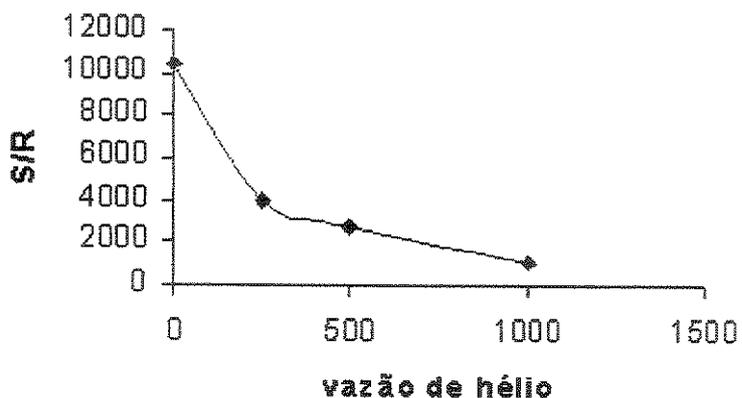


Figura 4.6 Relação sinal/ruído em função da potência de microondas incidente.

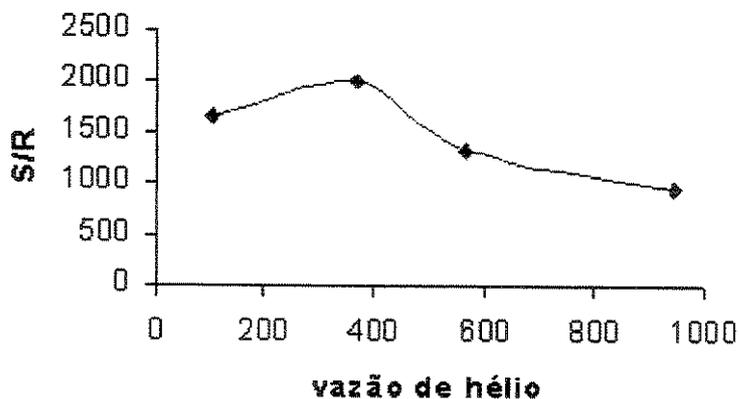
As vazões de hélio de suporte do plasma foram variadas entre 158 mL min^{-1} e 331 mL min^{-1} . Observou-se que na linha de emissão de Fósforo, o aumento da vazão de hélio de suporte do plasma provoca diminuição do sinal cromatográfico, e aumento do ruído, com o que diminui a S/R. Na linha de emissão de Flúor, a melhor vazão do gás de suporte do plasma é de 331 mL min^{-1} .

Para o estudo do efeito da variação da vazão do gás de proteção do plasma na relação sinal/ruído, aqueceu-se previamente o tubo metálico por onde passa o gás à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. As vazões foram variadas no intervalo de 100 mL min^{-1} a 1000 mL min^{-1} . Na Figura 4.7 (A) pode-se observar que na linha de emissão de Fósforo, o aumento da vazão do gás de proteção provoca diminuição do sinal cromatográfico e variação no ruído, o que diminui a S/R. Na linha de emissão de Flúor, verificou-se que a vazão de 365 mL min^{-1} leva a melhor relação S/R, conforme pode-se observar na Figura 4.7 (B). Não foi possível estabelecer esta

relação para vazões superiores a 900 mL min⁻¹ pois o ruído elevado impediu a distinção do pico do trimetilfosfato.



(A)



(B)

Figura 4.7 Relação S/R em função da vazão de gás de proteção. **(A)** trimetilfosfato, linha de emissão de Fósforo, **(B)** 2-fluorotolueno, linha de emissão de Flúor

4.2.3.3 Tolerância a eluição de grandes quantidades de analito

A utilização da mini-tocha nas condições otimizadas: potência de microondas incidente 70 W, vazão de gás de suporte 158 mL min⁻¹ e vazão do gás de blindagem (hélio) 100 mL min⁻¹ possibilitou injeções de até 6 µL de amostra (solvente e analito), utilizando o sistema splitless, sem que se observasse instabilidade no plasma. Nos testes realizados empregando-se argônio como gás de proteção o mesmo foi observado. Com o uso da cela convencional, volumes de 0,01 µL (0,6 uL injetado com razão de divisão de 1:60) já ocasionam instabilidade, chegando até a "apagar" o plasma.

4.2.3.4 Sensibilidade da Mini-tocha

Foi calculada a sensibilidade da mini-tocha a partir da relação entre o sinal (unidades arbitrárias de área) e a massa de composto detectada. Com os dados coletados nas condições otimizadas, obteve-se uma sensibilidade de 32036 unidades de área/ng de trimetilfosfato enquanto que com a cela convencional foi obtido 75777 unidades de área/ ng do composto.

4.3 Conclusões

Com a mini-tocha construída foi possível obter um plasma estável. A tolerância a passagem da amostra (analito e solvente) aumentou em 600 vezes, se comparada a da cela convencional. Após 50 horas de uso não foram verificados depósitos carbonáceos no tubo de quartzo que envolve a mini-tocha, o que é um indício de que o gás de blindagem realmente protege as paredes internas, além de centrar o plasma. As condições otimizadas para uso do dispositivo são: potência de microondas incidente 70 W, vazão de gás de suporte 158 mL min⁻¹ e vazão do gás de blindagem (hélio) 100 mL min⁻¹ para linha de emissão de Fósforo e 365 mL min⁻¹ para linha de emissão de Flúor. A sensibilidade para trimetilfosfato com a mini-tocha foi 2 vezes menor do que a obtida com a cela convencional nas mesmas condições de potência e gás de suporte do plasma. Entretanto, esta menor sensibilidade pode ser compensada com a possibilidade da injeção de maiores volumes de amostra.

Conclusões

Com base nos estudos realizados, conclui-se que a operação de um sistema de cromatografia gasosa acoplado à detecção por emissão atômica baseada em plasma de hélio induzido (e sustido) por microondas envolve a otimização de vários parâmetros de detecção, além dos de cromatografia. Entre estes, grande cuidado deve ser tomado relativamente ao alinhamento óptico do sistema e à determinação do comprimento de onda a ser selecionado e monitorado.

Ao comparar os desempenhos do detector com focalização de sinal realizada por lentes biconvexa e cilíndrica, notou-se que a lente cilíndrica favorece análises de amostras com menor concentração dos compostos estudados, mas tem como contrapartida da maior sensibilidade um conseqüente maior nível de ruído, com eventual comprometimento da relação sinal-ruído, o que tende a dificultar a interpretação dos dados. Os testes com o terceiro sistema de focalização, por meio de feixe de fibras ópticas, sugerem que este é o de maior potencial para possibilitar a obtenção de Curvas Analíticas mais confiáveis, além de ter a vantagem de evitar os constantes realinhamentos, comuns em sistemas que utilizam lentes. Portanto, existem compromissos entre vantagens e desvantagens dos três sistemas e as quantidades de analitos a serem identificados e quantificados. Dos resultados aqui apresentados pode-se concluir que é bastante conveniente dispor de um sistema que possibilite alternar, sem necessidade de

realinhamentos óticos, entre o uso de um dos tipos de lentes e a fibra óptica, o que é viável com o dispositivo de posicionamento da fibra que utilizamos.

Na comparação realizada entre o PIM e um Detector por Captura de Elétrons (DCE), para os analitos em questão, 2-fluorotolueno e 4-clorotolueno, o PIM teve desempenho similar ou igual ao DCE, que é comumente utilizado para organoalogenados, devido às suas altas sensibilidades, detectabilidades e seletividades em relação a eles. No entanto, o DCE não discrimina entre, por exemplo, organoclorados e organofluorados, o que é conseguido com o PIM. Além disto, o PIM possibilita a monitoração da linha de emissão do carbono, que é um modo universal de detecção para compostos orgânicos. Assim, com o PIM pode-se tanto avaliar a complexidade cromatográfica de amostras quanto inspecioná-las e analisá-las, visando os analitos que possuam um determinado halogênio. Portanto, consideradas as características dos dois detectores, conclui-se que o PIM é o mais versátil para a análise de organoalogenados - o que, apesar de não ter sido objeto de estudo neste trabalho, pode ser estendido para analitos contendo outro tipos de heteroátomos.

Uma característica desejável num sistema de detecção é o de não exigir excessiva pré-concentração da amostra, o que é viável a partir de um compromisso adequado entre boas detectabilidade, estabilidade e capacidade de processamento de amostra. Com a mini-tocha descrita neste trabalho foi possível operar o PIM com um plasma estável e que tolera volumes de amostra cerca de 600 vezes maiores do que aqueles que são processados em equipamentos com as celas convencionais. Isto é atribuído ao fluxo de gás de proteção - gás de cortina - que efetivamente protege a cela de depósitos carbonáceos, como foi observado para celas com 50 horas ou mais de uso analítico. É importante destacar que a proteção da cela tem duas consequências operacionais relevantes: contribui para a estabilidade do plasma, que é negativamente afetada por celas danificadas por desvitrificação, e para diminuir a necessidade de realinhamentos óticos do sistema, que são inevitáveis cada vez que uma cela de detecção é substituída.

As conclusões acima levam à consideração de que um sistema CG-PIM pode ter suas características favoráveis de sensibilidade, detectabilidade e faixa de resposta linear ampliadas, o que depende de estudos e projetos de partes constituintes, com procedimentos que não são meramente técnicos, pois os projetos dependem da compreensão adequada das finalidades dessas partes e de como elas devem ser adequadas aos princípios de operação do detector.

Finalmente, como os testes de desempenho envolvem condições químico-analíticas o mais próximas possível das aplicações em amostras reais, o conjunto de atividades envolvidas nestes trabalhos de desenvolvimento instrumental não só aumentam o potencial de conhecimento do instrumental como o de técnicas e metodologias químico-analíticas.

Referências Bibliográficas

- [1] Sullivan, J. J., Detectors. Cap 5 em "Modern Practice of Gas Chromatography". 1ª edição. Editor: Robert L. Grob, John Wiley & Sons Inc., New York, 1977.
- [2] Ewing, G.W., Gas Chromatography. Cap 19 em "Instrumental Methods of Chemical Analysis". Mc Graw – Hill Book Company, New York, 1975.
- [3] McNair, H.M e Miller J.M., Detectors. Cap 7 em "Basic Gas Chromatography". John Wiley and Sons Inc., New York, 1998.
- [4] Skoog, D.A.; Holler, F.J. e Nieman, T.A., Gas Chromatography. Cap 25 em "Principles of Instrumental Analysis". Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998.
- [5] Valente, A. L. P. e Uden, P. C., "O Uso de Plasmas em Cromatografia para Detecção Seletiva de Elementos por Espectroscopia de Emissão Atômica". *Quim. Nova*, **13 (1)**, 40-52, 1990.
- [6] Uden, P.C., Detection in Quantitative Gas Chromatography. Cap 4 em "Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques". 1ª edição. Editor: Elena Katz, John Wiley and Sons Inc., New York, 1987.
- [7] Uden, P.C., Chromatographic Detection by Atomic Plasma Emission Spectroscopy. Cap 4 em "Environmental Analyses using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy". 1ª edição. Editores: R. M. Morrison e S. Rapsomanikus, Ellis Morwood Publishers, London, 1989.

- [8] Zander, A. T. e Hieftje, G. M., "Microwave-supported Discharges". *Appl. Spectr.*, **35 (4)**, 357-371, 1981.
- [9] Rosenkrans, B. e Bettmer, J., "Microwave -induced plasma optical emission spectrometry – fundamental aspects and applications in metal especiation analysis". *Trends in Anal Chem*, **19**, 138-156, 2000.
- [10] Quimby, B. D.; Uden, P.C. e Barnes, R. M., "Atmospheric Pressure Helium Microwave Detection System for Gas Chromatography". *Anal. Chem.*, **50 (14)**, 2112-2118, 1978.
- [11] Beenaker,C.I.M., "A Cavity for Microwave-Induced Plasmas Operated in Helium and Argon at Atmospheric Pressure". *Spectrochim. Acta*, **31B**, 483-486, 1976.
- [12] Croslyn, A. E.; Smith, B.W. e Winefordner, J.D., "A Review of Microwave Plasma Sources in Atomic Emission Spectrometry: Literature from 1985 to the present". *CRC Crit.Rev.Anal.Chem.*, **27**, 199-255 , 1997.
- [13] Bulska, E.; Baxter, D.C. e Frech, W., "Capillary Column Gas Chromatography for Mercury Speciation" *Anal. Chim. Acta*, **249**, 545-554, 1991.
- [14] Estes,S.A.; Uden,P.C. e Barnes,R.M., "Microwave-Excited Atmospheric Pressure Helium Plasma Emission Detection Characteristics in Fused Silica Capillary Gas Chromatography". *Anal.Chem.*, **53**, 1829-1837,1981.
- [15] Bruce, M. L. e Caruso, J. A., "The Laminar Flow Torch for Gas Chromatographic He Microwave Plasma Detection of Pyrethroides and Dioxins". *Appl. Spectr.*, **39 (6)**, 942-949, 1985.

- [16] Slatkavitz, K.J.; Uden, P.C. e Barnes, R.M., "Atmospheric-pressure Microwave-Induced Helium Plasma Spectroscopy for Simultaneous Multielement Gas Chromatography Detection". *J. Chromatogr. A*, **302**, 277-287, 1984.
- [17] Valente, A.L.P. e Uden, P.C., "Comparison of a Combined Helium-Argon Plasma with Pure-Helium Plasmas for HRGC Atomic Emission Detection". *Analyst*, **120**, 419-421, 1995.
- [18] Bruce, M. L.; Workman, J. A.; Caruso, J. A. e Lahti, D. J., "A Low-Flow Laminar Flow Torch for Microwave-Induced Plasma Emission Spectrometry". *Appl. Spectr.*, **39 (6)**, 935-942, 1985.
- [19] Bollo-Kamara, A. e Coddling, E. G., "Considerations in the Design of a Microwave Induced Plasma Utilizing the TM_{010} cavity for Optical Emission Spectroscopy". *Spectrochim. Acta*, **36B**, 973-982, 1981.
- [20] Dowling, T.M.; Seeley, J.A.; Feuerbacher, H. e Uden, P.C., Microwave-Induced Plasma-Atomic Emission Detection for Organometallic Gas and Supercritical-Fluid Chromatography. Cap 5 em "Element Specific Chromatography Detection by Atomic Emission Spectroscopy". Editor: Peter C. Uden, A.C.S. Symposium Series, Washington, D.C., 1992.
- [21] Bolainez, R.M. A.; Dziewatkoski, M.P. e Boss, C.B., "Sensitivity Comparison in a Microwave-Induced Plasma Gas Chromatography Detector: Effect of Plasma Torch Design" *Anal. Chem.* **64**, 541-544, 1992.
- [22] Uden, P.C., "Element-specific Chromatographic Detection by Atomic Absorption, Plasma Atomic Emission and Plasma Mass Spectrometry". *J. Chromatogr. A*, **703**, 393-416, 1995.

- [23] Augusto, F., Montagem, Interfaceamento e caracterização de um detector por Emissão Atômica em Plasma de Hélio Induzido por Microondas (Tese de Doutorado); Unicamp; Campinas, S.P., 1996.
- [24] Augusto, F., Desenvolvimento e Aplicação de Software para Cromatografia Gasosa (Dissertação de Mestrado); Unicamp; Campinas, S.P., 1990.
- [25] Microwave Generator GMW 24 – 302 DR, Operations Instructions, AF Analysentechnik- RFA
- [26] Huber, P.J., Robust Statistics; John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981.
- [27] Davies, P.L., "Statistical Evaluation of Interlaboratory Tests". *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **331**, 513-519, 1988.
- [28] Arthus, E.G., Monochromators, Light Sources, Detection Systems; Oriel Corporation; Stratford, USA, 1992, vol II.
- [29] Kenrick, P.; Melles Griot Optics; Irvine, California, 1990, p.156.