Análise de resíduos de contaminantes em águas de consumo usando técnicas de injeção de grandes volumes. Comparação de LVPTVI, LVOCI e SPME

L. ANELLI¹, F. MUNARI¹, A. TRISCIANI¹ E J. R. CASTANHO²

Resumo

A água é uma das substâncias mais indispensáveis à vida. A presença de resíduos de poluentes orgânicos na água, como resultado da urbanização, processos industriais e desenvolvimento agrícola, e da utilização de grande quantidade e variedade de pesticidas e substâncias tóxicas, tem tido um impacto fortemente negativo no ambiente e na saúde pública.

Actualmente são exigidos aos serviços de abastecimento de água à rede pública o controlo de uma grande variedade de parâmetros químicos e bioquímicos. Destes os tri-halometanos (THM) e os pesticidas organoclorados (OCP) são dos mais analisados.

A legislação corrente define para os THM e OCP um valor máximo admissível na gama dos poucos mg/l (ppb). Os métodos cromatográficos tradicionais, que cumprem esta exigência implicam um grande dispêndio de tempo e solventes na preparação da amostra antes de ser possível a injeção de uns poucos microlitros em GC.

Os métodos que aqui propomos, como preparação da amostra, usam simplesmente a "técnica de extracção *in-vial*" [1] seguida de injeção de um grande volume de extracto, usando injeção directa na coluna ou vaporizador de

temperatura programada, dependendo da gama de volatilidades dos analitos.

Foi efectuado também um estudo comparativo destas técnicas de injeção de grandes volumes com as técnicas de microextracção em fase sólida (SPME) e injeção directa de água [2] (DAI-ECD).

1. Introdução

A determinação de poluentes orgânicos em água consiste essencialmente de três passos: colheita, preparação e análise da amostra. Destes passos a preparação da amostra é normalmente o mais demorado e tedioso.

Além da extracção é frequentemente necessário um processo de limpeza, dado que alguns interferentes são co-extractados com os analitos de interesse. Por vezes os processos de concentração, através da evaporação do solvente, provocam a perda de analitos voláteis.

Nos últimos anos foram efectuados uma série de estudos [1-6] que introduziram novas técnicas de análise reduzindo o tempo da mesma, o consumo de solventes e o risco de erros (nomeadamente discriminação) na preparação da amostra. São estas:

- 1) Injeção de Grandes Volumes (LVI)
- 2) Microextracção em fase sólida (SPME)

A primeira, como o nome sugere, é uma técnica em que se introduz um grande volume (50 µl a 250 µl) no Cromatógrafo de Gases (GC) equipado com o sistema de injeção adequado. A vantagem imediata é a obtenção de maior sensibilidade analítica (de 100 a 200 vezes a da técnica de injeção convencional). Ainda o passo de evaporação de solvente, é eliminado (sendo este imprescindível num processo analítico clássico), como consequência da extracção líquido-líquido. Isto tem uma série de vantagens adicionais: menor tempo de preparação da amostra, menor probabilidade de contaminação durante o habitual procedimento preparativo, e poupam-se solventes com o consequente ganho em termos económicos e ambientais.

Praticamente a extracção dos analitos é feita de uns poucos mililitros de amostra aquosa com uns poucos mililitros de solvente orgânico colocados no vial seguidos de um ligeiro período de agitação. 50 a 250 µl de fase orgânica são depois injectados pelo amostrador automático usando o respectivo sistema de injeção (LVI).

As principais técnicas correntemente usadas em LVI são:

- a) Injeção directa na coluna (LVOCI)
- b) Vaporização com temperatura programada (LVPTVI)

1 ThermoQuest Italia S.p.A., Strada Rivoltana, I-20090 Rodano, Milão, Itália

2 Unicam, Est. da Rocha n. 2A, Apt. 47, 2795 Linda-a-Velha, Portugal

figura 1 Extração in-vial usando o amostrador automático.

Em ambas as técnicas o solvente é parcial ou quase totalmente evaporado no sistema de injeção não entrando na coluna analítica.

1.1. Vaporização com temperatura programada (LVPTVI)

A injeção LVPTVI consiste na introdução da amostra na coluna indirectamente através de uma câmara de vaporização, donde é vaporizada e parcial ou totalmente transferida para a coluna com ou sem divisão (*split* ou *splitless*).

A amostra é introduzida no injector a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do solvente à pressão a que se encontra o gás de arraste. Após a injeção a temperatura é aumentada até ao valor necessário para transferir os analitos para a coluna.

O aquecimento da câmara de vaporização é um passo crítico devendo ser rápida de modo a libertar os analitos no

mínimo tempo possível produzindo bandas iniciais estreitas [6].

O volume máximo de líquido que pode ser injectado depende da natureza do solvente, da temperatura do injector, do volume da câmara de vaporização e do fluxo através da válvula de ventilação do solvente.

O líquido deverá ser retido no insersor de modo a que o gás de arraste não o desloque para a coluna ou para a saída.

figura 2 Injector PTV de grandes volumes com AS 2000

Isto pode ser feito enchendo o insersor com lâ de quartzo silanizada.

O grande volume de amostra é introduzido a velocidade controlada de modo a não exceder o volume do insersor. Normalmente conseguem-se picos estreitos e simétricos sem o recurso a pré-colunas, a não ser que a quantidade de sol-

vente que permanece no injector após ventilação seja considerável.

Com o injector PTV a contaminação da coluna é evitada dado que os componentes não voláteis da matriz ficam depositados no insersor.

As desvantagens do injector PTV são as possíveis perdas de compostos voláteis assim como a degradação térmica de compostos lábeis associada à presença de algum tipo de material que se acumule no insersor.

Afim de evitar este problema, neste trabalho, foram testados vários insersores para a análise de pesticidas organoclorados e organofosforados: um insersor de "silcosteel" vazio, o mesmo com lâ de quartzo, insersor de vidro silanizado e vidro sinterizado.

Com insersor de vidro desactivado ou lâ de quartzo obtiveram-se resultados similares. Em ambos os casos a amostra é retida à superfície e liberta depois de aquecer o injector. Devido à longa permanência na superfície e de acordo com a sua sensibilidade a superfícies catalíticas, a amostra pode ser degradada ou retida. Este fenómeno pode em certos casos reduzir a aplicabilidade do injector PTV. Uma alternativa é o uso de um insersor com uma superfície de vidro sinterizado. Este insersor, devido à sua grande superfície desactivada, evita a inundação com a amostra. A sua inércia é suficiente para evitar fenómenos catalíticos.

figura 3 Insersor com lâ de quartzo

figura 4 Insersor com vidro sinterizado

Análise (GC-FID) de um 1µl de malatião 10ng/µl em hexano, usando uma coluna de 15mX0,25 mm i.d. revestida com 0,25 µm de espessura de filme de DB-5MS. Em ambos os casos o gás de arraste é o hélio a 50kPa. Programa de forno: 40°C durante 4 min, 20°C/min até 140°C (1 min), 10°C/min até 250°C durante 2 min. Injector PTV a 55°C durante 40 s, 10°C/s até 275°C durante 2 min, tempo sem divisão é 1 min.

1.2. LVOCI

Na injeção directa na coluna a amostra é introduzida directamente na coluna capilar.

Na injeção directa na coluna de grandes volumes, temos um sistema composto por uma pré-coluna (UNCORET®) de 0,53 mm d.i. com um segmento inicial de uns 12 metros não revestido, e um outro a seguir inferior a 11 metros, este revestido, para reter os analitos enquanto o solvente (parcial ou quase totalmente) é eliminado por uma válvula de saída de solvente.

Este sistema tem duas vantagens:

- Evita-se a câmara de vaporização bem como outros locais de contacto com a amostra.
- O ponto de injeção está termostaticado. Não há nenhum passo prévio

de vaporização antes da entrada na coluna.[5]

A injeção directa na coluna permite dois efeitos de solvente conhecidos como retenção de solvente e embebiamento de fase ("solvent trapping" e "phase soaking").

Durante a injeção, a amostra líquida, arrastada pelo gás, forma uma camada na parede interna da coluna. A evaporação do solvente faz-se principalmente de trás para a frente desta zona inundada o que permite retenção de solvente. Os componentes voláteis são retidos pela espessa camada de líquido até que todo o solvente seja evaporado e a zona de retenção da pré-coluna ajuda a reduzir o risco de perda de voláteis, caso a válvula seja fechada com atraso excessivo. A partir deste momento a válvula de saída do solvente é fechada e todo o

material inicia o processo cromatográfico numa banda estreita.[1]

O segundo efeito de solvente, embebiamento de fase [5], ajuda a concentrar os componentes mais voláteis que não foram completamente retidos pela camada de solvente: à medida que o gás vector saturado com solvente passa da entrada para a zona de retenção da pré-coluna, a fase estacionária absorve solvente e entumece. Este fenómeno é tanto mais pronunciado quanto maior for a afinidade entre a fase estacionária e o solvente usado e quanto maior for a espessura de filme da fase estacionária. O efeito embebiamento de fase foi particularmente importante durante o desenvolvimento do método de análise de tri-halometanos em água.

O comprimento da pré-coluna deve ser pelo menos igual ao comprimento da

figura 5 Análise por GC-MS de 1µl de mistura de pesticidas (p,p'-DDT e endrina a 0,2 ng /ml) com insersor de vidro não-desactivado (pi-rer) (cromatograma superior), e insersor de vidro sinterizado (cromatograma inferior). A degradação da endrina em endrina aldeído e endrina cetona é fortemente reduzida no liner de vidro sinterizado desactivado.

figura 6 Sistema LVOCI com amostrador automático

figura 7 Passos da injeção directa na coluna de grandes volumes.

zona inundada devido à injeção de um grande volume, evitando assim o alargamento da banda.

Para ajustar automaticamente as condições para um efeito de solvente ideal e manter a zona inundada dentro do comprimento da zona não revestida da pré-coluna, o cromatógrafo usado neste trabalho (TRACE GC e amostrador AS2000, CE Instruments), dispõe de um programa especialmente desenvolvido para o efeito (LARGE VOLUME ASSISTANT).

A técnica de injeção directa de grandes volumes na coluna (LVOCI) tem grandes vantagens comparativamente à de grandes volumes em PTV, quer em termos qualitativos quer em termos quantitativos.

A LVOCI evita a perda de componentes voláteis e possível degradação térmica dos compostos. A injeção directa na pré-coluna evita discriminação entre componentes devido à transferência da amostra a partir de uma câmara de

vaporização como no caso da técnica LVPTVI. A principal desvantagem da LVOCI é a impossibilidade de injectar amostras sujas sem perder a eficiência e a inércia do sistema cromatográfico.

1.3. DAI-ECD

Esta técnica, injeção directa de água, descrita por K. Grob alguns anos atrás [2], é uma técnica particular para análise de tri-halometanos, aplicável a águas de consumo com sensibilidade na ordem dos poucos $\mu\text{g/l}$.

É uma técnica simples que consiste simplesmente na injeção de 1-2 μl de água directamente na secção não revestida duma coluna de um filme espesso (5 μm) de fase estacionária de silicone. A detecção é feita por captura electrónica (ECD). Neste trabalho o método DAI foi usado para comparação com as técnicas de injeção de grandes volumes.

1.4. SPME

Nos anos mais recentes uma técnica alternativa à *Purge & Trap* e à injeção de grandes volumes para análises de água foi proposta por Janus Pawliszyn [8] ficando conhecida pela microextração em fase sólida ou SPME.

O método tem sido aplicado a compostos voláteis e não voláteis, amostras sólidas e líquidas.

Não são usados solventes e, portanto, nenhum processo de extração é necessário. A técnica envolve uma seringa especial, contendo uma fibra de sílica revestida com 20 a 100 μm de espes-

sura de uma ou uma combinação de várias fases estacionárias.

A fibra é imersa directamente na amostra de água ou exposta aos vapores com esta em equilíbrio e normalmente depois de 10 a 30 minutos, o necessário para atingir o equilíbrio, a fibra é retirada e inserida no injetor de vaporização do GC, donde os compostos adsorvidos são termicamente desorvidos como se mostra na figura 8.

A quantidade de analito adsorvido pela fibra depende da espessura do polímero de revestimento e da constante de distribuição do analito. O tempo de extração é determinado pelo tempo necessário para obter uma extração precisa dos analitos com maior constante de distribuição.

2. Objectivos

Este trabalho compara as três técnicas descritas (LVPTVI, LVOCI, SPME) para análise de compostos orgânicos voláteis e pesticidas em água, descrevendo as vantagens e desvantagens destas três técnicas.

3. Materiais e métodos

3.1. Preparação da amostra teste

COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Foram seleccionados os seguintes compostos para análise com a técnica de SPME e OCLVI: clorofórmio, bromodiclorometano, dibromodichlorometano, bro-

figura 8 Processo de adsorção/desorção da SPME

mofórmio, tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano.

As soluções padrão foram preparadas em água na concentração de 0,04, 1, 2, 5 ppb.

SOLUÇÃO DE PESTICIDAS

Foram seleccionados os seguintes pesticidas organoclorados: α -HCH, HCB, Lindano, β -HCH, δ -HCH, Heptacloro, Aldrina, Epóxido de heptacloro, 4,4'-DDE, α -Endossulfão, Dieldrina, Endrina, 4,4'-DDD, β -Endossulfão, 4,4'-DDT, Endrina aldeído, Metoxicloro, Sulfato de endossulfão, Endrina cetona (SV Calibration Mix #6 Restek Corporation).

Os padrões foram preparados em n-hexano e em água nas seguintes concentrações: 0,05, 0,1, 1 e 2 ppb.

3.2 Instrumentos e condições analíticas

As análises foram efectuadas simultaneamente em dois instrumentos:

3.2.1. Análise por LVOCI

Um ThermoQuest modelo TRACE GC 2000 series com *software* Chromcard incluindo o *software* Large Volume Assistant, detector de captura electrónica (ECD) e amostrador automático AS 2000. O ECD foi mantido a 300°C e a sua base a 250°C.

- Para a análise de **THM's** por LVOCI (Tabela 1) foram usados três tipos de pré-coluna/coluna.
- Para a análise de **pesticidas** (Tabela 2) foi usada uma UNCORET®[1] de 15m x 0,53 mm x 0,45 μ m de espessura de filme ligada a uma coluna DB-5 30m x 0,32mm x 0,25 μ m de espessura de filme.

3.2.2. Microextracção em fase sólida (SPME)

Para a análise por esta técnica foram usados os seguintes instrumentos: cromatógrafo gasoso modelo GC 8000 TOP e um TRACE GC 2000 (ThermoQuest, Italy), *software* Chromcard, HS2000 ThermoQuest, detector de captura electrónica a 300°C, um injector BEST-PTV com um insensor silcosteel desactivado de 1,2 mm ID.

Tabela 1 – THM's por LVOCI – Condições analíticas

Forno	40°C durante 2min (rampa 10°C/min) até 70°C durante 0,5min (rampa 3°C/min) até 150°C durante 0,5min (rampa 20°C/min) até 310°C durante 2 min
Volume injectado	100 μ l
Velocidade de injeção	8 μ l/s
Eliminação de solvente	17 s
Pressão	65 kPa, He, (pressão constante)
Processo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em <i>vial</i> de 10ml) com 3 ml de éter dietílico e agitação

Tabela 2 – Pesticidas por LVOCI – condições analíticas

Forno	56°C durante 1min (rampa 10°C/min) até 170°C, (rampa 5°C/min) até 230°C durante 6 min (rampa 25 °C/min) até 253°C.
Volume injectado	180 μ l
Velocidade de injeção	3 μ l/s
Eliminação de solvente	34 s
Pressão	80 kPa
Processo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em vial de 10 ml) com 3 ml de n-Hexano e agitação

Tabela3 – THM's por SPME – Condições analíticas

Forno	35°C durante 10 min (rampa 4°C/min) até 150°C durante 2 min
Programa PTV	<i>Splitless</i> , temperatura constante 150°C
Tempo de <i>splitless</i>	3 min
Fluxo de <i>split</i>	100 ml/min
Modo de extracção da fase gasosa	2 ml de amostra + 2 ml de solução de NaCl 25% colocada no vial de 10mL do amostrador HS2000 a 45°C durante 20 min com agitação
Modo de extracção por imersão	6 ml de amostra no vial de 10 mL do amostrador automático à temperatura ambiente durante 10min
Fibra SPME	• 100 μ m polidimetilsiloxano • 65 μ m polidimetilsiloxano/ divinilbenzeno

Tabela 4 – Pesticidas com PTV e SPME – Condições analíticas

Forno	150°C durante 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C durante 2 min	150°C x 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C x 2 min
Programa PTV	35°C durante 30s (rampa 15°C/sec) até 275°C durante 2 min	260°C
Modo de injeção	Split do solvente	Splitless, temperatura constante
Tempo de Splitless	1 min	3 min
Fluxo de Split	100 ml/min	100 ml/min
Pressão	95 kPa	95 kPa
Velocidade de injeção	5 µl/s	
Modo de extracção	7 ml de amostra aquosa (em vial de 10 ml) com 3 ml de éter dietílico e agitação	Imersão: 6 ml em vial de amostrador automático (10ml) à temperatura ambiente durante 20 min
Fibra SPME		<ul style="list-style-type: none">• 100 µm polidimetilsiloxano• 85 µm poliacrilato

- Para a análise de **THM's** (Tabela 3) a coluna usada foi uma DB-624 (J&W) 30m x 0,32 mm ID x 1,8 µm de espessura de filme.

3.2.3.Pesticidas com PTV e SPME

Para esta análise (Tabela 4) uma pré-coluna 2m x 0,25 mm ID desactivada foi ligada à coluna com uma união de vidro; a coluna usada foi uma SE-52MS (5%-fenilmetilpolissiloxano) 30m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme.

O insersor para PTV foi um de vidro sinterizado, 2 mm ID.

4. Resultados e discussão

O primeiro problema na análise de tri-halometanos em água por LVOCI foi a selecção do solvente para a extracção que permitisse o efeito retenção de solvente.

Quando um composto, como o clorofórmio, tem tendência a evaporar-se prematuramente da camada de solvente, a retenção de solvente não é eficiente (consegue-se retê-lo apenas parcial-

mente), e o resultado é o alargamento da banda no espaço, traduzindo-se por picos largos e distorcidos (figura 9). Este problema reconhece-se por picos em forma de "cadeira", com as "costas da cadeira" eluídas após a "base".

A "base da cadeira" representa o composto parcialmente focado que escapou da camada de amostra e começou o processo cromatográfico na secção revestida da pré-coluna durante o tempo de evaporação do soluto. As "costas da cadeira" são devidas à parte do composto completamente focado, acumulado atrás da camada de solvente e libertado após o período de evaporação do solvente.

As experiências aqui efectuadas demonstraram que a combinação de um filme espesso (1 mm de fase estacionária OV1701) na parte de retenção da pré-coluna, um filme de 5 µm de espessura na coluna analítica e o uso de éter dietílico como solvente de extracção pode melhorar a linearidade e a reproductibilidade da análise de clorofórmio e outros THM's em água.

As análises foram efectuadas inicialmente usando n-pentano como solvente e uma coluna DB-624 (25 m x 0,32 mm x 1,8 µm) com uma pré-coluna de 0,53 mm de diâmetro interno com 10 m desactivada e 5 m revestida com 3,5 µm de fase estacionária SE-52. A reproductibilidade do método foi boa (RSD inferior a 5%) embora as curvas de calibração

tabela 5 Identificação dos picos de THM's

Pico n.º	Composto
0	Diclorometano
1	Clorofórmio
2	tricloroetano
3	Tricloroetileno
4	Bromodiclorometano
5	Tetracloroetileno
6	Dibromoclorometano
7	Bromofórmio
8	Tetraclorometano
9	Dibromometano

figura 9 OCLVI – Análise GC-ECD de 100 μ l (1-2pg/ μ l) de mistura de THM's em pentano usando: 10m de pré-coluna desactivada + 5 m x 0,53 mm i.d. de pré-coluna de retenção SE-52 3,5 mm de espessura de filme, e 25 m x 0,32 mm i.d. de coluna revestida com DB-624 1,8 μ m espessura de filme. A dessolvatação foi efectuada a 100 kPa(He). Programa de forno: 42°C durante 2 min (10°C /min) até 200°C durante 3 min (ver identificação dos picos na tabela 5).

não fossem lineares, devido ao solvente e ao tipo de colunas. Os picos eram distorcidos (em forma de cadeira), sendo que só se obtinha uma integração correcta se efectuada manualmente (figura 9).

Com base num trabalho anterior de Grob [7] experimentá-mos então o éter dietílico como solvente de extracção.

Com éter como solvente experimentá-mos na parte de retenção da pré-coluna a fase PoraPlotQ (3,5 m x 0,53 mm d.i.

x 20 μ m espessura de filme, Chrom-pack) e uma coluna de 30 m x 0,32 ID, 5 μ m DAI2ECD (MEGA) afim de aumentar a recuperação e melhorar a forma de pico.

Deste modo os picos em forma de cadeira foram eliminados, contudo a dessorção dos analitos do leito poroso foi incompleta e lenta provocando picos largos e resultados irreprodutíveis (figura 10).

Finalmente usou-se como pré-coluna, 10 m de tubo desactivado ligado a uma secção de 3m revestida com 1mm de espessura de OV1701 (14%-cianopropil metilpolisiloxano), seguido de uma coluna analítica de 30m, 0,32mm d.i., e 5 μ m de fase DAI2ECD.

Com esta combinação foi conseguido um bom efeito de solvente focando-se o clorofórmio e os outros THM's, figura 11.

A reproductibilidade do método é boa com um limite de detecção quantitativo cerca de 0,05 ppb ou ligeiramente abaixo.

O problema deste método é que na injeção de grandes volumes (100 μ l), impurezas ocasionais do solvente são significativamente ampliadas causando interferências, especialmente usando o ECD como detector. Testaram-se solventes de três fabricantes e nenhum estava isento de substâncias detectáveis pelo ECD.

Com este método a análise de água fortificada com quantidades diferentes de THM's deu boa reproductibilidade e boa linearidade excluindo o bromofórmio que é dificilmente extractável por éter dietílico: RSD= abaixo de 2%.

Linearidade: Clorofórmio $R^2=0,9996$, Tricloroetano $R^2=0,9988$, Tetraclorometano $R^2=0,9978$, Dibromometano $R^2=0,9906$, Tetracloroetileno $R^2=0,9995$.

figura 10 Análise GC-ECD de 100 μ l (1-2 pg/ μ l) de uma mistura de THM's em éter dietílico, usando na pré-coluna de retenção a fase pora-plotQ e a coluna analítica DAI2ECD com 5mm de espessura de filme. Programa do forno: 40°C durante 2 min (rampa 10°C/min) até 210°C durante 2 min à pressão de 110kPa, injeção directa na coluna, velocidade de injeção 10 μ l/s.

figura 11 Análise GC-ECD de 100 μ l de solução de THM's (5ppb) em éter dietílico com injeção directa na coluna usando OV1701 como pré-coluna de retenção. As condições analíticas estão descritas na tabela 1 (ver tabela 5 para a identificação dos picos).

figura 12 Análise GC-ECD de 100 µl de água fortificada com THM's na concentração de 2ppb, extraída com éter dietílico (ver tabela 5 para a identificação dos picos).

figura 13 Análise GC-ECD de 100 µl de água do rio extraída com éter dietílico. Injecção directa na coluna (ver tabela 5 para a identificação dos picos). A concentração de THM's está na gama de 2 a 4 ppb.

A mesma análise foi feita com amostras de água da torneira, água mineral e água do rio.

5. Análise DAI-ECD

A DAIECD é uma técnica bem descrita que usa a injecção directa na coluna para análise de THM's [2]. Com esta técnica 1 a 4 µl de água podem ser directamente injectados à temperatura de 104°C numa coluna com um filme espesso de uma fase de silicone. Com este método o pico da água é eluído antes do diclorometano e todos os outros THM's.

Para a análise aqui descrita foi utilizada uma coluna DAI-ECD (Mega) injectando 1 µl de água fortificada com compostos clorados na concentração de 1 ppb.

Este método tem a possibilidade de detectar substâncias mais voláteis, tais como o diclorometano (pico 0), que com outros métodos não são facilmente detectáveis.

6. Análise SPME de THM's

Quanto ao SPME, a principal desvantagem observada é a rigidez da técnica. De facto a fibra é muito sensível e deste modo, em injecção manual, o operador tem que ter particular atenção para não contaminar a fibra. Outra desvantagem é a má reproductibilidade do processo

de adsorção/dessorção ($RSD \approx 20\%$) para injecções manuais.

Apesar da baixa reproductibilidade, a linearidade obtida em SPME para a fase gasosa em equilíbrio com a amostra, é razoável (clorofórmio $R^2=0,994$, tricloroetano $R^2=0,937$, tricloroetileno $R^2=0,932$, bromofórmio $R^2=0,999$, bromodichlorometano $R^2=0,997$, tetracloroetileno $R^2=0,976$, dibromoclorometano $R^2=0,999$), mas os resultados são piores usando a técnica de imersão, mesmo que o RSD seja melhor.

Ao contrário, como mostrado na figura 17, a recuperação na técnica de SPME-imersão é melhor que a SPME-Fase gasosa.

Também neste caso foram efectuadas análises de água da torneira, água mineral e água do rio, ver figura 18.

A análise de THM's com SPME demonstrou uma sensibilidade mais baixa em comparação com a extracção *in-vial* e injecção LVOCI. Para melhorar a sensibilidade o uso da técnica de extracção com barra de agitação pode ser vantajosamente usada [10].

7. Análise de pesticidas em água

7.1. LVPTVI

A análise de pesticidas organoclorados e organofosforados por LVPTVI pode ser

feita normalmente sem problemas de maior, devido à sua baixa volatilidade. Isto é demonstrado por comparação das figuras 19 e 20, onde 0,5 µl de uma solução concentrada (200 ppb) de pes-

tabela 6 Identificação dos picos dos pesticidas

1	α -HCH
2	β -HCH
3	Lindano
4	δ -HCH
5	Heptacloro
6	Aldrina
7	Epóxido de Heptacloro
8	α -Endossulfão
9	Dieldrina
10	p,p'-DDE
11	Endrina
12	β -Endossulfão
13	Endrina Aldeído
14	p,p'-DDD
15	p,p'-DDT
16	Endrina Cetona
17	Sulfato de endossulfão
18	HCB

figura 14 Análise GC-ECD de 1 µl de água com THM's na concentração de 4ppb com injeção directa na coluna. Condições analíticas: forno 104°C x 2 min (rampa 6°C/min) até 200°C, temperatura do detector 350°C, gás auxiliar, azoto 50 ml/min (ver tabela 5 para identificação de picos).

figura 15 Análise GC-ECD de 1 µl de água do rio filtrada, com injeção directa na coluna. (Uma amostra de água da torneira foi analisada mas não revelou existência de hidrocarbonetos) (ver tabela 5 para a identificação dos picos).

figura 16 Análise GC-ECD de THM's (1ppb) com extracção por SPME (100µm de fibra de polidimetilsiloxano) com imersão em água e desorção térmica em PTV (ver tabela 5 para identificação de picos).

ticidas organoclorados dá as mesmas áreas que 100 ml de uma solução diluída (2 ppb).

7.2. LVOCI

Demonstrou-se que a análise de pesticidas organoclorados e organofosforados em água por extracção *in-vial* seguida de injeção directa de grandes volumes na coluna é rápida e viável [9]. Um exemplo de análise LVOCI de pesticidas organoclorados extraídos de água fortificada com 1 ppb com n-hexano é mostrado na figura 22.

7.3. SPME

A análise de pesticidas com SPME é uma possibilidade atractiva, considerando que é um método simples e que

nenhum solvente é necessário. No entanto, durante a análise descobriram-se alguns problemas, essencialmente relacionados com a discriminação de alguns compostos, com a baixa linearidade e reproductibilidade da extracção.

Linearidade da técnica SPME: α-HCH $R^2=0,9423$, γ-HCH $R^2=0,9617$, β-HCH $R^2=0,9475$, δ-HCH $R^2=0,9961$, Heptacloro $R^2=0,9120$, Aldrina $R^2=0,9452$, Epóxido de Heptacloro $R^2=0,9467$, 4,4'-DDE $R^2=0,9664$, α-Endossulfão $R^2=0,9590$, Dieldrina $R^2=0,8801$, Endrina $R^2=0,9754$, 4,4'-DDD $R^2=0,9896$, β-Endossulfão $R^2=0,9995$, 4,4'-DDT $R^2=1,003$, Endrina aldeído $R^2=0,9661$, Endrina cetona $R^2=1,003$.

8. Análise de pesticidas:

Conclusões

8.1. LVOCI

As análises de pesticidas efectuadas com LVOCI deram boa reproductibilidade e linearidade ($R^2=0,999$ para a maioria dos pesticidas considerados) com um limite de detecção abaixo dos 0,05 ppb. Também, a pré-coluna desactivada assegura o ambiente ideal para os pesticidas termolábeis.

A análise é reprodutível e completamente automatizada quando se utiliza a técnica de extracção *in-vial*.

figura 17 Comparação dos resultados obtidos com extracção SPME HS e SPME imersão de THM's em água com fibra de 100µm de polidimetilsiloxano. 1.Cloroformio, 2.Tricloroetano, 3. tricloroeti-leno, 4. Bromodiclorometano, 5. Dibromoclorometano, 6. Bromoformio.

figura 18 Análise GC-ECD de THM's em água do rio por SPME (100 mm polidimetilsiloxano) (ver tabela 5 para identificação dos picos).

figura 19 Análise GC-ECD de 0,5 µl de uma solução de OCP's 200 ppb em éter dietílico com o injector PTV. Injecção sem divisão. Programa do forno: 150°C durante 1 min (rampa 6°C/min) até 300°C durante 2 min. Programa de PTV: 35°C durante 30 s (rampa 15°C) até 275°C durante 2 min, tempo sem divisão 1 min. insersor de vidro sinterizado. Coluna: SE-52MS 0,25 µm, 30 m, 0,25 mm com 2 m de pré-coluna desactivada (ver tabela 6 para identificação de picos).

figura 20 Análise GC-ECD de 100 µl de OCP's (2ppb) em éter dietílico com injector PTV. Injecção com split do solvente. Condições analíticas descritas na tab.4 (ver tabela 6 para identificação de picos).

figura 21 Análise GC-ECD de 100 µl de OCP's (2ppb) em água, extraídos com éter dietílico, em injector PTV. Injecção com split de solvente. Condições analíticas descritas na tabela 4 (ver tabela 6 para identificação de picos).

figura 22 Análise GC-ECD de 180 μ l de OCP's (1ppb) em n-hexano com injeção directa na coluna (ver tabela 6 para identificação de picos).

figura 23 Análise GC-ECD de OCP's (2ppb) em água com extracção SPME (100 μ m de fibra de polidimetilsiloxano) e dessorção térmica em PTV (ver tabela 6 para identificação de picos).

8.2. LVPTVI

As extracções efectuadas com éter dietílico em amostras de água fortificada, deram boa reproductibilidade e linearidade. O limite de detecção situou-se abaixo dos 0,05 ppb. A análise feita através de extracção *in-vial* e injeção pelo amostrador automático é rápida e automática.

8.3. SPME

Nas condições de análise usadas neste trabalho, a SPME mostrou discriminação para os pesticidas de mais alto peso molecular, o que pode ser atribuído à fibra seleccionada ou a condições analíticas não completamente optimizadas. A velocidade de análise não é ideal, pelo menos quando realizada manualmente, porque o tempo de adsorção é longo (15 min) e o manuseamento da fibra é fastidioso.

Futuramente outras experiências com fibras com outros revestimentos e outras condições analíticas serão efectuadas no sentido de melhorar quer a reproductibilidade quer a recuperação.

Referências:

- [1] F. Munari, Pier Albino Colombo, Paolo Magni, Giacinto Zilioli, Sorin Trestianu (Fisons Instruments, I-20090 Rodano, Milan, Italy)
- K.Grob (Kantonales Labor, P.O.Box, CH-8030 Zurich, Switzerland) "GC Instrumentation for On-Column Injection of Large Volumes: Automated Optimization of Condition" (1995)
- [2] K.Grob, J. Chromatogr., 299(1984) 1-11
- [3] M. Termonia, B. Lacomblez, and F. Munari, J.HRC & CC, 11, 890 (1988)
- [4] J.Staniewski and J.A.Rijks, in P.Sandra (ed.) Proceedings of the 13th International Symposium on Capillary Chromatography,

Riva del Garda, Italy, 1991, Huthig Verlag, Heidelberg (1991), 1334-1347.

[5] K.Grob, "On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography", (Huthing, Heidelberg, Germany, 1987, 1991)

[6] K.Grob Classical split and splitless injection in capillary GC, 3rd Edition (Huthing Buch Verlag Heidelberg 1993)

[7] K.Grob, Jr. and B. Schilling Solvent effect in capillary gas chromatography Determination of trace amounts of chloroform as an example Kantonales Labor, P.O. Box, CH-8030 Zurich, Switzerland (1993)

[8] D. Louch, S. Motlagh, and J. Pawliszyn, Analytical chemistry, 64, 1187 (1992)

[9] P. Magni, F. Munari, P.A. Colombo, F. Guidugli and S. Trestianu, Applications of Ultra-TraceTM GC and GC-MS to the Analysis of Pollutants from Ground Waters, 18th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy, 1996.

[10] E.Baltussen, P.Sandra, F. David, C. Cramers, Journal of Microcolumn Separation, 11(10) 737-747 (1999)

"(...) Che la nobiltà dell'Uomo, acquisita in cento secoli di prove e di errori, era consistita nel farsi signore della materia, e che io mi ero iscritto a Chimica perché a questa nobiltà mi volevo mantenere fedele. Che vincere la materia è comprenderla, e comprendere la materia è necessario per comprendere l'universo e noi stessi: e che

quindi il Sistema Periodico di Mendeleev, che proprio in quelle settimane imparavamo laboriosamente a dipanare, era una poesia, (...)"

"(...) Que a nobreza do Homem, adquirida em cem séculos de tentativas e de erros, tinha consistido em assenhorear-se da matéria, e que eu me tinha inscrito a Química porque a

esta nobreza me queria manter fiel. Que vencer a matéria é compreendê-la, e compreender a matéria é necessário para compreender o Universo e nós mesmos: e que portanto a Tabela Periódica de Mendeleev, que justamente naquelas semanas aprendíamos laboriosamente a desenredar, era uma poesia ..."

Primo Levi

Técnicas Laboratoriais de Química

Video Cassette

Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para **apoiar** as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)**
 - Operação de balanças técnicas e de precisão
 - Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)**
 - Operação com pipetas e buretas
 - Titulações manuais
- Recristalização e Filtração (24 minutos)**
 - Recristalização por dissolução e arrefecimento
 - Filtração em papel e à trompa
 - Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)**
 - Operação com ampolas de decantação
- Destilação (23 minutos)**
 - Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)**
 - Cromatografia de Camada Fina
 - Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro (11 minutos)**
 - Estirar tubos capilares
 - Cortar e dobrar tubos de vidro
 - Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

Ficha Técnica

- Coordenação**
 - Carlos Romão
 - Hermínio Diogo
- Texto e Locução**
 - Carlos Romão
- Execução Laboratorial**
 - Hermínio Diogo
 - João Paulo Telo
 - Conceição Mesquita
 - João Ferreira
 - Carlos Nuno
 - José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Vídeo**
 - Luís Raposo
 - Anabela Martins
 - Hermínio Costa
 - Joaquim Pinto
- Produção**
 - Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração**
 - 1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva**
 - Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes

Sócios 6000\$00 + IVA + portes