

Avaliação do impacto da temperatura e tempo de incubação na determinação de COVs por HS-CG-MS

Temperature impact assessment and incubation time in determination of VOCs by HS-GC-MS

Alexandre Emmel⁽¹⁾, Sarah Kruse Abrahams Paulin⁽¹⁾, Vanessa Laís Ribeiro dos Santos⁽¹⁾

¹ SENAI PR, IST Meio Ambiente e Química, Curitiba, Brasil, alexandre.emmel@pr.senai.br

Resumo: Dentre diversas metodologias para a determinação de hidrocarbonetos halogenados voláteis (COVs) em matrizes ambientais, o uso da cromatografia gasosa com a técnica de headspace é a mais difundida. Normas de referência para este ensaio recomendam que as amostras sejam incubadas a uma temperatura entre 50 a 80 °C por um tempo mínimo de 30 minutos. Neste presente estudo, foi avaliado o impacto da temperatura e do tempo de incubação na determinação de COVs em água subterrânea.

Palavras Chaves: COVs, Headspace, Cromatografia Gasosa.

Abstract: Among various methods for the determination of volatile halogenated hydrocarbons (VOC) in environmental matrices, the use of gas chromatography with the headspace is the most widespread. Reference standards recommend that for this assay samples are incubated at a temperature between 50 and 80 °C for a minimum of 30 minutes. In this study, we evaluated the impact of temperature and incubation time in the determination of VOCs in groundwater.

Keywords: VOCs, Headspace, Gas Chromatography.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) representam uma classe de substâncias orgânicas caracterizada pela alta volatilidade em condições ambientais. Os principais subgrupos destes poluentes orgânicos são os hidrocarbonetos halogenados voláteis de cadeia curta e os hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (1).

As principais fontes antropogênicas de COVs nos ambientes aquáticos são

provenientes de atividades urbanas e industriais, tais como efluentes, deposição atmosférica, acidentes durante transporte ou manipulação destes compostos (1). Diversas legislações ambientais, tais como Portaria N°2914 do Ministério da Saúde, CONAMA 430/2011 e CONAMA 396/2008, possuem limites máximos destes compostos em matrizes aquosas (2,3,4). Portanto, a preparação das amostras para os ensaios de COVs pode influenciar muito a precisão e exatidão dos resultados de medição devido às propriedades físico-químicas dos COVs (1).

O uso da Cromatografia Gasosa (CG) acoplado ao uso da técnica de headspace estática é usualmente utilizado para a determinação de COVs em amostras ambientais (5). O princípio desta técnica consiste em aquecer (incubação) uma quantidade conhecida de amostra contida em um frasco (vial) lacrado por um determinado período de tempo. Os compostos voláteis vaporizam e podem ser injetados no cromatógrafo através de uma seringa (gastight) ou por uma linha de transferência (transferline) (5). A técnica de headspace estática apresenta uma ampla faixa linear de trabalho (do limite de detecção até 100 mg L^{-1}), simples instrumentação, boa repetibilidade (coeficiente de variação entre 4-10 %) e boa faixa de recuperação (89-110 %) (1).

Existem diversas normas de referência para o ensaio de COVs e o utilizado para este estudo foi a Norma ISO 10301 (1997). Nesta norma, as condições de headspace recomendadas para a incubação das amostras aquosas é de temperatura entre 50 e 80 °C por um tempo mínimo de 30 minutos (6). Como a faixa de temperatura é ampla, o laboratório deve fazer a otimização do método para determinar a temperatura ideal para a incubação para depois realizar a validação do método. O mesmo deve ocorrer com o tempo de incubação.

2. OBJETIVO

Este trabalho avaliou o impacto da temperatura e do tempo de incubação nos resultados dos ensaios de COVs por CG/MS utilizando a técnica de headspace.

3. METODOLOGIA

Para os ensaios de VOCs, foi utilizada como matriz água subterrânea enriquecida com padrão de VOC na concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. O padrão de VOC utilizado tem os seguintes compostos: 1,1-dicloroetano; trans-1,2-dicloroetano; 1,1,1-tricloroetano; tetracloreto de carbono; 1,2-dicloroetano, tricloroetano e tetracloroetano.

Os ensaios foram realizados em sete replicatas para cada condição variando temperatura de incubação (50, 55, 60, 65, 70, 75 e 80 °C) e tempo de incubação (10, 15, 20, 25 e 30 minutos). Para os testes de avaliação do impacto da temperatura, o tempo de incubação foi fixado em 10 minutos.

Para a curva de calibração, foram utilizadas as seguintes concentrações de cada componente em água ultra pura: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; e $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os ensaios foram realizados no Cromatógrafo à Gás Agilent modelo 7890A acoplado ao detector de massas triplo quadrupolo modelo 7000QQQ.

O modo de injeção utilizado nos ensaios foi o de Split (1/10) com a temperatura do injetor em 200 °C. A coluna cromatográfica utilizada foi uma DB-624 (Agilent) de 20 m de comprimento com diâmetro de 0,18 mm e espessura de filme de $1,0 \mu\text{m}$ num fluxo de 1,2 mL/min utilizando hélio como gás de arraste. O volume de amostra injetado foi de $500 \mu\text{L}$ e a rampa do forno utilizado foi: 35 °C, 1 min, então 20 °C/min até 100 °C por 1,5 min e depois 50 °C/min até 220 °C por 1,85 min.

O modo de detecção foi o massa/massa (MRM – Multiple Reaction Monitoring) e os íons monitorados estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Íons monitorados

Composto	Íon Precursor	Íon Produto
1,1-Dicloroeteno	98	63
trans-1,2-Dicloroeteno	98	63
1,1,1-Tricloroetano	97	61
Tetracloroeto de Carbono	117	82
1,2-Dicloroetano	98	62
Tricloroetano	130	95
Tetracloroetano	164	129

Como critério de aceitação para os resultados obtidos utilizou-se o estabelecido no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW) para controle de qualidade no ensaio de voláteis na Seção 6200A que estabelece uma porcentagem de recuperação entre 80 % e 120 % e um coeficiente de variação < 20 % (7).

4. RESULTADOS OBTIDOS

As primeiras avaliações foram com as variações de temperatura fixando um tempo de incubação para todas as ocasiões de 10 min. Observa-se na figura 1 que, para a temperatura de 50 °C o coeficiente de variação ficou entre 10 e 20 %, com exceção do 1,1,1-Tricloroetano para o qual o coeficiente de variação foi de 20,7 %.

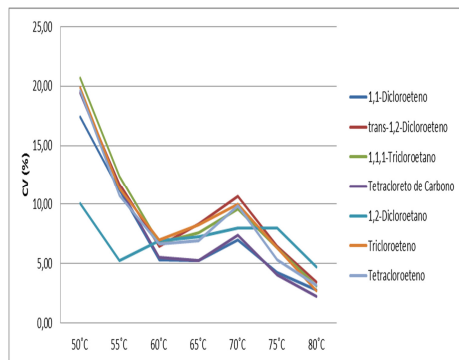


Figura 1: CV dos resultados variando a temperatura.

Observou-se uma diminuição dos coeficientes de variação à medida que a temperatura de incubação aumentava. Os melhores resultados foram obtidos com uma temperatura de incubação de 80 °C. Porém, ao avaliar os resultados de recuperação na figura 2, observou-se que com o aumento da temperatura as recuperações dos COV diminuiram, sendo que a partir da temperatura de 60 °C apenas os compostos 1,1-Dicloroeteno e o Tetracloroetano ficaram acima dos 80 %.

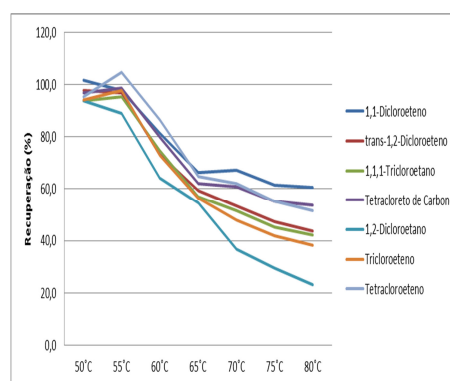


Figura 2: Recuperação de COVs variando a temperatura.

As melhores recuperações foram utilizando as temperaturas de incubação de 50 e 55 °C, sendo que os resultados obtidos com a temperatura de 55 °C apresentaram CV melhores do que a temperatura de 50 °C. Portanto, para a etapa de avaliação do impacto do tempo de incubação a temperatura selecionada para o método foi de 55 °C.

Observa-se na figura 3 que, para a temperatura de 55 °C, o aumento do tempo de incubação ocasionou uma diminuição significativa do CV dos resultados obtidos até o tempo de incubação de 20 minutos. A partir deste tempo o CV aumentou, mas dentro do limite de aceitação menor que 20 %.

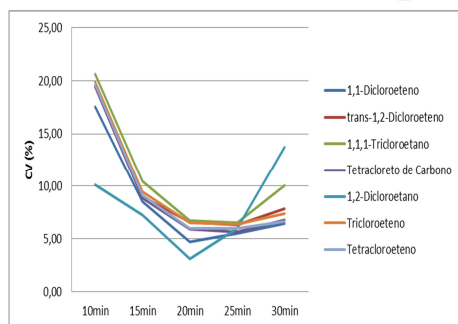


Figura 3: CV dos resultados variando o tempo a 55 °C.

Para os resultados de recuperação, observa-se na figura 4 que para todos os tempos de incubação utilizados os valores de recuperação ficaram dentro da faixa entre 80 e 120 %. Portanto o critério para a escolha do tempo de incubação para o ensaio foi o do CV mais baixo, que foi o de 20 min.

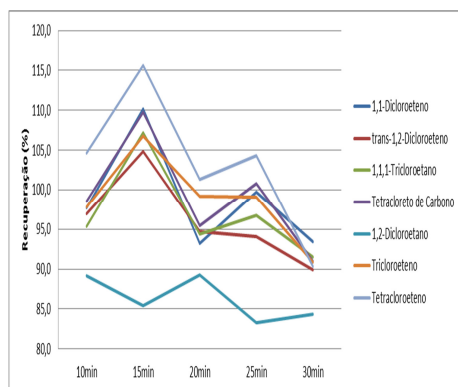


Figura 4: Recuperação de COVs variando o tempo a 55 °C.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados apresentados, verificou-se que a temperatura de incubação de 55 °C é a que proporciona melhores recuperações com baixo coeficiente de variação. Como a Norma de Referência indica uma faixa de temperatura entre 50 e 80 °C, deve-se otimizar o método, pois em

temperaturas mais elevadas ocorrem perdas do analito por volatilização.

A mesma norma de Referência descreve como tempo mínimo de incubação 30 minutos, porém observou-se através dos resultados que com tempos menores as recuperações atenderam os critérios de aceitação, e o tempo que apresentou o menor coeficiente de variação dos resultados foi o de 20 minutos.

A partir dos resultados obtidos, ficou definido que para o método de headspace utilizado pelo laboratório, a temperatura de incubação será de 55 °C por um tempo de 20 minutos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Cavalcante R M, Andrade M V F, Marins R V and Oliveira L D M 2010 *Microchemical Journal* **96** 337-343
- [2] Ministério da Saúde Portaria Nº2914 2011 *Diário Oficial da União* **239** 39-46
- [3] Ministério do Meio Ambiente CONAMA Nº430 2011 *Diário Oficial da União* **92** 89
- [4] Ministério do Meio Ambiente CONAMA Nº396 2008 *Diário Oficial da União* **66** 64-68
- [5] Snow N H 2002 *Trends in Analytical Chemistry* **21** 608-616
- [6] International Standard ISO 10301 1997
- [7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22ed., 2012 Seção 6200A