

Tabela 1. Resultados da determinação de alumínio solúvel em águas de rio, obtidos com o sistema proposto (FIA) e com o método descrito no "Standard Methods" (APHA – Ref. 18).

Amostras	Al (µg/l)	
	FIA	APHA
1	107,5	106,2
2	202,5	201,1
3	38,5	38,5
4	181,6	184,1
5	314,1	323,8
6	136,4	136,3
7	92,5	98,9
8	135,0	132,4
9	31,8	36,7
10	106,1	111,0

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e FAPESP pelo apoio oferecido e aos Drs F.J.Krug, E.A.G. Zagatto e B.F. Reis pelas sugestões e críticas construtivas.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ May, H.M.; Helmke, P.A.; Jackson, *Chem. Geol.*, (1979), 24, 259.
- ² Soffiyn-Egli, P.; *Geochim. Cosmochim. Acta.* (1981), 45, 1421.
- ³ Dougan, W.K.; Wilson, A.L.; *Analyst*, (1974), 99, 413.
- ⁴ Foy, C.D.; *Iowa State J. Res.*, (1983), 57, 355.
- ⁵ Holland, H.D.; *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, John Wiley & Sons Ed, (1978), 136 p.

- ⁶ Royset, O.; *Anal. Chim. Acta.* (1985), 178, 223.
- ⁷ Chester, J.E.; Dagnall, R.M.; West, T.S.; *Talanta*, (1970), 17, 13.
- ⁸ Marczenko, Z.; Jaroz, M.; *Analyst*, (1982), 107, 1431.
- ⁹ Royset, O.; *Anal. Chim. Acta.* (1986), 185, 75.
- ¹⁰ Royset, O.; *Anal. Chem.*, (1987), 59, 899.
- ¹¹ Bousid, B.; Macdonald, A.M.G.; *Anal. Chim. Acta*, (1988), 207, 337.
- ¹² Reis, B.F.; Bergamin Fo, H.; Zagatto, E.A.G.; Kru, F.R.; *Anal. Chim. Acta.* (1979), 107, 309.
- ¹³ Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bergamin Fo, H.; *Anal. Chim. Acta*, (1981), 125, 37.
- ¹⁴ Ferreira, J.R.; Kronka, E.A.M.; Jacintho, A.O.; *Quim. Nova*, (1987), 10, 270.
- ¹⁵ Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta*, (1981), 130, 361.
- ¹⁶ Krug, F.J.; Fernandes, E.A.N., Rufini, I.A.; Pessenda, L.C.R.; Jacintho, A.O.; *Quim. Nova*, (1987), 10, 165.
- ¹⁷ Marczenko, Z.; *Spectrophotometric Determination of Elements*, Ellis Horwood, Chichester, (1976), 643 p.
- ¹⁸ American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 14th Ed, American Public Health Association, New York, (1975), 1193 p.
- ¹⁹ Reis, B.F., *Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos, por injeção em fluxo contínuo*, Dissertação de mestrado apresentada a ESA "Luiz de Queiróz", Universidade de S. Paulo, Piracicaba, SP, (1978), 64 p.
- ²⁰ Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Flow Injection Analysis*, Wiley Interscience, New York, (1988), 488 p.
- ²¹ Gam, M.B.; Gisin, M.; Gross, H.; King, P.; Schmidt, W.; Thommen, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1988), 207, 225.

ARTIGO

EXTRAÇÃO SELETIVA DE CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ZINCO PRÉ-ADSORVIDOS POR ÁCIDOS HÚMICOS*

Raimundo N.B. Siqueira^a, Cláudio P. Jordão^b, Antonio T. Goulart^b e Walter Brune^b.

^aDepartamento de Solo e Água – Faculdade de Agronomia do Médio São Francisco; 48900 – Juazeiro (BA).

^bDepartamento de Química – Universidade Federal de Viçosa; 36570 – Viçosa (MG).

(Recebido em 25/5/88; Cópia revisada em 20/10/88)

ABSTRACT

A series of extractants were applied to investigate their ability to release metal ions (Cd, Pb, Cu, Zn) pressorbed

on humic acids. Experimental conditions such as different pH values affect the amount of each metal retained by humic acids. Their recoveries according to the extractants ranged from 21 to 100%, being ascribed to the nature of bonding, i.e., ion-exchange or chelation.

* Parte da dissertação de Mestrado em Agroquímica Analítica apresentada pelo primeiro autor ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (MG).

RESUMO

Uma amostra de ácidos húmicos foi purificada por diálise. Esta amostra adsorveu íons de Cd, Pb, Cu e Zn em conformidade com a acidez do meio. Empregou-se, então, uma série de extratores inorgânicos e orgânicos afim de se poder observar a recuperação dos quatro metais em estudo isoladamente.

A recuperação variou entre 21 e 100% em função do metal, do extrator e da acidez do meio e evidenciou a seguinte ordem crescente: $Pb < Cu < Zn < Cd$. O melhor extrator logrou ser HNO_3 1 M, cuja solução apresentou concomitantemente o valor mais baixo de pH experimental.

INTRODUÇÃO

Em pesquisas ambientais e na nutrição mineral de plantas é importante se conhecer os conteúdos de metais tóxicos e elementos nutrientes presos à estrutura cristalina dos minerais, ligados ao humus, ou ainda, mantidos na superfície da fase sólida de solos e sedimentos em formas trocáveis.

A determinação do teor metálico de amostras de solos¹ e sedimentos² é feita normalmente após extrações seletivas. O uso de frações isoladas, em vez de amostras completas de solos e sedimentos, é recomendado para a avaliação da eficiência de extração^{3,4}, evitando-se deste modo, interferências pelo fracionamento do teor total em apreço.

Neste estudo foi avaliada a eficiência de 12 soluções extratoras em recuperar cádmio, chumbo, cobre e zinco pré-adsorvidos por suspensões aquosas de ácidos húmicos extraídos de um latossolo. Considerando os resultados obtidos a partir dos experimentos de extração, são discutidas as implicações analíticas decorrentes do uso de soluções extratoras para avaliação do conteúdo metálico associado à fração orgânica da amostra do latossolo estudado.

METODOLOGIA

Aparelhagem

Para leituras de pH foi utilizado um medidor de pH da TECNOW, modelo AB-7, digital, equipado com eletrodo combinado de vidro. As concentrações de cádmio, chumbo, cobre e zinco foram avaliadas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss JENA, modelo AAS 3, equipado com corretor de absorção de fundo, por aspiração direta de soluções aquosas em chama ar-acetileno.

Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau p.a. As soluções-padrão foram obtidas a partir de soluções-estoque de 1000 ppm. A água usada foi deionizada.

Obtenção do Extrato Bruto de Ácidos Húmicos

Os ácidos húmicos foram extraídos a partir de um latossolo da região de Viçosa (MG). A extração seguiu uma adaptação do método de Thorne⁵.

A amostra de solo, coletada a 20 cm de profundidade, foi triturada em almofariz de porcelana e passada em peneira de 325 mesh. À 50 g da amostra assim obtida foram adicionadas 400 ml de solução extratora, $Na_4P_2O_7$ 0,1 M + $NaOH$ 0,1 M (1:1), em frasco erlenmeyer de 500 ml. Para evitar oxidação da matéria orgânica, a suspensão obtida foi borbulhada durante 20 minutos com um fluxo de N_2 e enquanto no estado alcalino, foi mantida em atmosfera inerte de nitrogênio. Em seguida, a suspensão foi aquecida em estufa a 60°C durante 4 horas e, posteriormente agitada em agitador mecânico por 2 horas. A suspensão castanha obtida foi centrifugada a 3000 rpm e, a solução sobrenadante (pH 10,6), contendo uma mistura de ácidos húmicos e fúlvicos, foi coletada.

O isolamento de ácidos húmicos foi feito baseado na solubilidade das substâncias húmicas em meio ácido. A solução sobrenadante foi acidificada com HCl concentrado até pH 2,0. A adição de ácido, seguida de repouso durante 15 horas, levou à formação de um precipitado escuro de ácidos húmicos e um sobrenadante alaranjado contendo ácidos fúlvicos. A separação do precipitado resultante foi conseguida por filtração a vácuo em funil de vidro sinterizado ultrafino.

Purificação de Ácidos Húmicos⁶

O extrato bruto de ácidos húmicos foi redissolvido na solução extratora e os ácidos húmicos reprecipitados com HCl concentrado; após nova dissolução e precipitação, o extrato de ácidos húmicos foi enfim redissolvido na solução extratora e dializado contra água deionizada durante 48 horas; a amostra de ácidos húmicos coletada foi secada em banho de água a 50°C. Após resfriada a amostra em dessecador, foram preparadas suspensões aquosas de ácidos húmicos a 0,5 g/l.

Adsorção de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco⁴

À alíquotas de 10 ml da suspensão de ácidos húmicos contidas em tubos de centrífuga de 50 ml de capacidade foram adicionadas, isoladamente, 10 ml de solução de nitrato de cádmio, chumbo, cobre ou zinco 5×10^{-4} M, ajustando-se o pH ora para 5,5 ora 6,5 com NaOH e completando-se o volume para 30 ml com água deionizada. Após agitação durante 15 horas à temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ C$), seguida de centrifugação a 3000 rpm durante 30 minutos, foram determinadas as concentrações dos respectivos metais nos sobrenadantes. A diferença entre a concentração inicialmente adicionada e a concentração nos sobrenadantes forneceu os teores metálicos adsorvidos por 5 mg de ácidos húmicos.

Tabela 1. Percentagem de Retenção de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco por Suspensões Aquosas de Ácidos Húmicos, em pH 5,5 e 6,5

pH	Percentagem de Retenção (%)*			
	Cd	Pb	Cu	Zn
5,5	47,9 ± 2,3	86,2 ± 4,1	73,6 ± 3,2	59,3 ± 3,4
6,5	67,7 ± 4,2	96,8 ± 3,3	95,6 ± 4,4	88,0 ± 3,3

* Resultado de 5 repetições.

Tabela 2. Percentagem de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco (Pré-adsorvidos em pH 5,5) Extraída de Ácidos Húmicos por Vários Extratores.

Solução Extratora	pH	Percentagem de Extração*			
		Cd	Pb	Cu	Zn
HNO ₃ 1,0 M	0,8	100,0 ± 7,3	94,0 ± 7,4	100,0 ± 7,3	98,0 ± 5,0
HCl 0,5 M	1,0	86,0 ± 2,1	85,0 ± 4,2	100,0 ± 7,3	93,4 ± 5,6
H ₂ Ox 0,5 M	1,2	100,0 ± 3,0	53,0 ± 2,0	85,0 ± 6,7	90,0 ± 4,9
H ₂ Ox, (NH ₄) ₂ Ox 0,2 M	3,5	100,0 ± 5,1	65,0 ± 2,3	87,0 ± 5,5	94,1 ± 4,5
HAc 0,5 M	3,6	95,0 ± 6,7	51,2 ± 2,6	90,0 ± 1,4	99,0 ± 7,2
HAc, NH ₄ Ac 0,5 M	4,9	89,0 ± 2,7	62,3 ± 4,2	86,1 ± 1,7	91,0 ± 6,4
NH ₄ Ac 1,0 M	7,5	75,1 ± 4,0	32,6 ± 2,2	61,0 ± 3,5	70,0 ± 4,6
NaCl 0,5 M	8,4	80,0 ± 5,5	20,9 ± 0,6	30,0 ± 0,9	60,0 ± 2,3
MgCl ₂ 1,0 M	7,8	100,0 ± 4,4	20,9 ± 0,6	60,0 ± 2,7	81,0 ± 4,0
Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 M	10,6	100,0 ± 1,6	76,7 ± 3,6	81,0 ± 2,7	93,8 ± 7,3
Na ₂ -EDTA 0,05 M	7,1	93,6 ± 4,4	97,0 ± 6,9	88,0 ± 6,0	95,0 ± 2,8
Na ₂ -EDTA 0,005 M	7,6	100,0 ± 6,5	98,0 ± 2,8	79,0 ± 5,1	90,0 ± 2,5

* Apurada por 3 a 5 repetições.

Tabela 3. Percentagem de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco (Pré-adsorvidos em pH 6,5) Extraída de Ácidos Húmicos por Vários Extratores.

Solução Extratora	pH	Percentagem de Extração*			
		Cd	Pb	Cu	Zn
HNO ₃ 1,0 M	0,8	100,0 ± 6,7	96,0 ± 2,5	100,0 ± 5,0	100,0 ± 3,0
HCl 0,5 M	1,0	88,0 ± 3,1	95,0 ± 3,4	100,0 ± 6,0	100,0 ± 6,1
H ₂ Ox 0,5 M	1,2	100,0 ± 2,8	60,0 ± 3,2	90,3 ± 6,3	95,5 ± 4,1
H ₂ Ox, (NH ₄) ₂ Ox 0,2 M	3,5	100,0 ± 4,0	75,9 ± 5,2	91,9 ± 3,7	100,0 ± 2,9
HAc 0,5 M	3,6	97,1 ± 5,8	56,4 ± 2,8	98,6 ± 3,3	100,0 ± 2,8
HAc, NH ₄ Ac 0,5 M	4,9	90,0 ± 4,5	70,0 ± 3,3	89,9 ± 3,9	100,0 ± 3,5
NH ₄ Ac 1,0 M	7,5	80,3 ± 3,8	35,3 ± 2,2	62,0 ± 2,6	71,5 ± 5,0
NaCl 0,5 M	8,4	85,0 ± 4,5	36,1 ± 1,2	40,7 ± 1,2	67,9 ± 4,1
MgCl ₂ 1,0 M	7,8	100,0 ± 2,5	31,4 ± 1,3	69,5 ± 2,6	90,8 ± 7,3
Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 M	10,6	100,0 ± 3,3	90,0 ± 4,5	93,1 ± 6,6	98,2 ± 4,0
Na ₂ -EDTA 0,05 M	7,1	94,0 ± 5,7	100,0 ± 6,7	97,4 ± 2,9	97,1 ± 4,9
Na ₂ -EDTA 0,005 M	7,6	100,0 ± 7,9	100,0 ± 3,8	91,6 ± 5,9	90,3 ± 4,2

* Apurada por 3 a 5 repetições.

Extração Seletiva de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco⁴

Após a centrifugação foram adicionados 25 ml de solução extratora (Tabelas 2 e 3) aos tubos de centrifuga contendo os metais individuais adsorvidos. Os tubos foram agitados durante 15 horas, à temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e centrifugados a 3000 rpm durante 30 minutos. A determinação dos conteúdos dos metais nos sobrenadantes permitiu avaliar as percentagens de cádmio, chumbo, cobre e zinco extraídas.

Oxidação Destrutiva de Ácidos Húmicos⁴

O teor de cada metal retido foi confirmado por tratamento do resíduo de ácidos húmicos, obtido após a etapa de extração do metal de interesse, com 5 ml de H_2O_2 a 30% (p/v) e 10 ml de HNO_3 1 M. A mistura foi aquecida em banho de água a 70°C para acelerar a oxidação dos ácidos húmicos; em seguida foi adicionada outra alíquota de 5 ml de H_2O_2 . Após filtração a vácuo em filtro de membrana Millipore de $0,45 \mu\text{m}$, as concentrações de cádmio, chumbo, cobre e zinco foram determinadas nos filtrados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência da extração seletiva de cádmio, chumbo, cobre e zinco foi avaliada a partir de teores previamente adsorvidos por suspensões aquosas de ácidos húmicos (Tabela 1).

As percentagens de retenção dos elementos estudados foram significativamente mais elevadas em pH 6,5. Essas diferenças se atribui ao maior grau de dissociação de radicais ácidos da matéria orgânica. Percebe-se a remoção quase total de chumbo e cobre em pH 6,5, refletindo a afinidade preferencial de ácidos húmicos para estes elementos.

O resultado da extração seletiva variou significativamente com a natureza química do extrator utilizado e o tipo de metal em observação (Tabelas 2 e 3). A eficiência de extração de cádmio, cobre e zinco foi maior que 80% para quase todos os extratores. Mais de 50% do chumbo retido foi liberado pelos ácidos minerais, ácido acético e agentes complexantes. Íons NH_4^+ foram tão pouco efetivos na recuperação do chumbo quanto íons Na^+ e Mg^{2+} . A recuperação relativamente baixa de chumbo na presença de ácido oxálico é atribuída à baixa solubilidade do oxalato de chumbo⁴. Entretanto, a presença de oxalato de amônio favoreceu a solubilização do chumbo e, assim, a eficiência de sua extração.

Humatos de cádmio e zinco são menos estáveis que os humatos análogos de cobre e chumbo⁴ implicando na sua melhor solubilização; assim, cádmio e zinco foram mais facilmente solubilizados pela maioria dos extratores.

A ineficiência parcial ou total do acetato de amônio em solubilizar metais associados à fração orgânica sugere a ocorrência de complexos não-iônicos estáveis⁶. Os resultados sugerem uma ligação predominantemente eletrostática entre os complexos húmicos de cádmio e zinco, porquanto

que íons NH_4^+ , Na^+ e Mg^{2+} deslocaram, em geral, mais de 60% de cada um desses dois elementos adsorvidos. Do contrário, esses mesmos íons em condições semelhantes deslocaram teores menores de cobre ou chumbo, sugerindo que esses elementos associam-se à moléculas de ácidos húmicos, preferencialmente, por quelação.

Íons NH_4^+ , Na^+ e Mg^{2+} foram, em geral, ligeiramente menos efetivos na extração de cádmio e zinco que prótons devido à sua maior afinidade por humatos, contrastando com os percentuais de recuperação de chumbo e cobre.

As constantes de estabilidade de complexos organo-metálicos de ácidos húmicos variam com o pH⁷. Embora humatos de cádmio, chumbo, cobre e zinco sejam mais estáveis em valores de pH mais elevados, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ tiveram um efeito acentuado na extração desses elementos que os levaram a uma eficiência de extração comparável à de ácidos fortes. Anderson⁸ evidenciou que $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ é particularmente eficiente em extrair cobre e chumbo de solos e atribuiu a eficiência de extração à capacidade que tem o $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ de solubilizar o humus. Também Slavek *et al.*,⁴ chegaram à mesma conclusão, pois citrato de sódio, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, EDTA e DPTA renderam recuperação alta em cádmio, cobre e zinco adsorvidos em ácidos húmicos.

Os metais experimentados foram recuperados, após oxidação destrutiva dos ácidos húmicos pela mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ em grau variável conforme segue (valores em %, consequência de 5 repetições): Cd(100,0), Cu(98,6), Zn(95,2) e Pb(60,0). Com exceção do chumbo, a recuperação pode ser considerada como total.

Problemas de natureza analítica podem surgir como resultado do uso da água oxigenada como oxidante da matéria orgânica. Apesar da eficiência deste oxidante em romper ligações quelantes entre a matéria orgânica e metais, as variadas formas de matéria orgânica não são igualmente susceptíveis⁹. Ainda, o tratamento de sedimentos e solos ricos em matéria orgânica com água oxigenada pode levar à formação de ácido oxálico¹⁰ e oxalato de cálcio¹¹. Conforme evidenciado no procedimento de extração, ácido oxálico extraiu relativamente pouco chumbo adsorvido por suspensões de ácidos húmicos devido a baixa solubilidade do oxalato de chumbo. De igual modo, a baixa recuperação de chumbo após oxidação com água oxigenada pode ser devida à formação de oxalato de chumbo⁴.

CONCLUSÕES

O uso de reagentes selecionados é uma prática comum para avaliar os teores de nutrientes e o grau de poluição em amostras de solos e sedimentos. Entretanto, a eficiência de extração geralmente é uma função da composição do solo ou sedimento. A complexidade desse problema é realçada por alguns aspectos relacionados a este estudo.

Ácido clorídrico (0,5 M), acetato de amônio (1,0 M) e cloreto de magnésio (1,0 M) são reagentes comumente utilizados para a determinação da fração trocável de metais; entretanto, esses reagentes não têm a mesma eficiência na extração de metais trocáveis associados a ácidos húmicos.

Soluções de EDTA 0,05 M e 0,005 M dão recuperação praticamente total de cádmio, chumbo, cobre e zinco adsorvidos em ácidos húmicos. Portanto, sugere-se o uso de EDTA como prática eficiente e adequada.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece a concessão de uma bolsa de estudos da CAPES/PICD que possibilitou a realização do presente trabalho.

ARTIGO

CGAR.8 – SELEÇÃO DA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE AMOSTRA EM CGAR

J.N. Cardoso e F.R. Aquino Neto

*Instituto de Química – UFRJ; Ilha do Fundão – C. Universitária
CT – Bloco A – Sala 607; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)*

(Recebido em 25/8/88)

ABSTRACT

Selection of the most suitable injection technique for work with capillary columns (high resolution gas chromatography-HRGC) is solely a function of the sample's nature and concentration. Thus, whereas injection into a hot vaporizer may prove adequate for thermostable substrates, direct introduction of the sample into the column should be employed for labile compounds. For thermostable substances, concentrated or impure samples are most conveniently analyzed by vaporizing split injections, whereas splitless injections are recommended for dilute samples. There are, consequently, three main sample introduction techniques for capillary columns: hot vaporizing (split or splitless) and cold on-column injections.

RESUMO

A seleção da técnica de injeção mais adequada para trabalho com colunas capilares (*cromatografia gasosa de alta resolução-CGAR*) é função exclusivamente da amostra: sua natureza e concentração. Assim, enquanto a injeção a quente em vaporizadores se mostra adequada para substratos termo-estáveis, a introdução direta da amostra no interior da coluna deve ser empregada na análise de compostos termo-lábeis. Cumprido o critério de termo-estabilidade, amostras concentradas ou sem purificação prévia são mais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Shuman, L.M.; *Soil Sci.* (1979) 127, 10.
- ² Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* (1979) 51, 844.
- ³ Guy, R.D.; Chakrabarti, C.L.; McBain, D.C.; *Water Res.* (1978) 12, 21.
- ⁴ Slavek, J.; Wold, J.; Pickering, W.F.; *Talanta* (1982) 29, 743.
- ⁵ Thorne, L.; Tese de doutorado, University of Bristol (1978).
- ⁶ Rashid, M.A.; *Soil Sci.* (1971) 111, 298.
- ⁷ Guy, R.D.; Chakrabarti, C.L.; *Can. J. Chem.* (1976) 54, 2600.
- ⁸ Anderson, A.; *Swedish J. Agr. Res.* (1975) 5, 125.

convenientemente analisadas pela injeção em vaporizadores com divisão de fluxo, enquanto a técnica de injeção sem divisão mostra-se aconselhável para soluções diluídas. São, assim, três as principais técnicas de introdução de amostras em colunas capilares: injeção a quente em vaporizadores (com ou sem divisão de fluxo) e injeção da amostra "a frio" diretamente no interior da coluna.

1. INTRODUÇÃO

Durante um longo tempo, desde o aparecimento da cromatografia gasosa como técnica analítica de uso generalizado, a introdução de amostras líquidas (ou soluções) foi aceita como operação relativamente simples e se dava geralmente por meio de uma injeção convencional através de septos de borracha localizados em blocos de injeção aquecidos (vaporizadores), conectados à coluna cromatográfica^{1,2}.

Por muito tempo, esta também foi a atitude com relação às colunas capilares, embora fossem estas raramente empregadas, à exceção talvez de grupos ligados à indústria do petróleo, onde a complexidade das misturas a analisar exigia sistemas de alta resolução e a natureza hidrocarbônica da maioria das amostras dispensava cuidados especiais quanto à inércia química das superfícies cromatográficas (geralmente de metal). Foi a "época de ouro" da injeção com divisor de fluxo³ que não exigia quaisquer conhecimentos de cro-