

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE BENZENO E TOLUENO EM ETANOL,
POR CROMATOGRAFIA COM GÁS, UTILIZANDO-SE
UM DETECTOR DE FOTO-IONIZAÇÃO

Antonio L. M. Murta*, Frederick C. Strong III*** e Kenneth E. Collins

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Caixa Postal, 1170
13.100 Campinas – S.P., Brasil

(Recebido em 17/11/80)

As substâncias aromáticas, com comprovada ação carcinogênica, têm sido objeto de muitos estudos nos últimos anos.¹⁻⁴

Dos vários métodos analíticos usados na determinação de traços destas substâncias, a cromatografia com gás, com detecção por ionização de chama, tem sido a mais usada, devido a sua simplicidade, versatilidade e sensibilidade.

O detector de ionização de chama, que é um detector que destrói a amostra eluída da coluna, apresenta muitos problemas, entre os quais pode-se incluir a necessidade de uso de ar comprimido e hidrogênio além do gás de arraste, e de ocorrerem instabilidades ocasionais, isto é, a chama se tornar instável ou se apagar como consequência de sujeira no orifício do maçarico.

Um outro método de ionização, baseado no princípio de foto-ionização de moléculas, foi desenvolvido e aperfeiçoado na década dos 60.⁵⁻¹¹ No entanto, era limitado por

vários problemas, entre os quais, a instabilidade da linha de base.

Mais tarde, com o avanço da tecnologia de fabricação de lâmpadas de ultravioleta, se conseguiu grande melhora na sensibilidade, simplicidade de operação e se estendeu o limite de temperatura de operação, além de superar os problemas de instabilidade.¹²⁻¹⁴

O detector de foto-ionização utiliza apenas o gás de arraste, não possui chama, não destrói a amostra e é altamente estável. O detector de foto-ionização oferece uma faixa dinâmica de operação superior à do detector de ionização de chama.¹⁵ Uma comparação entre os dois detectores mostrou que o detector de foto-ionização é cerca de 40 vezes mais sensível ao benzeno do que o de ionização de chama.¹²

Neste trabalho, vamos apresentar os resultados da análise de uma série de amostras de etanol contendo traços de benzeno e tolueno.

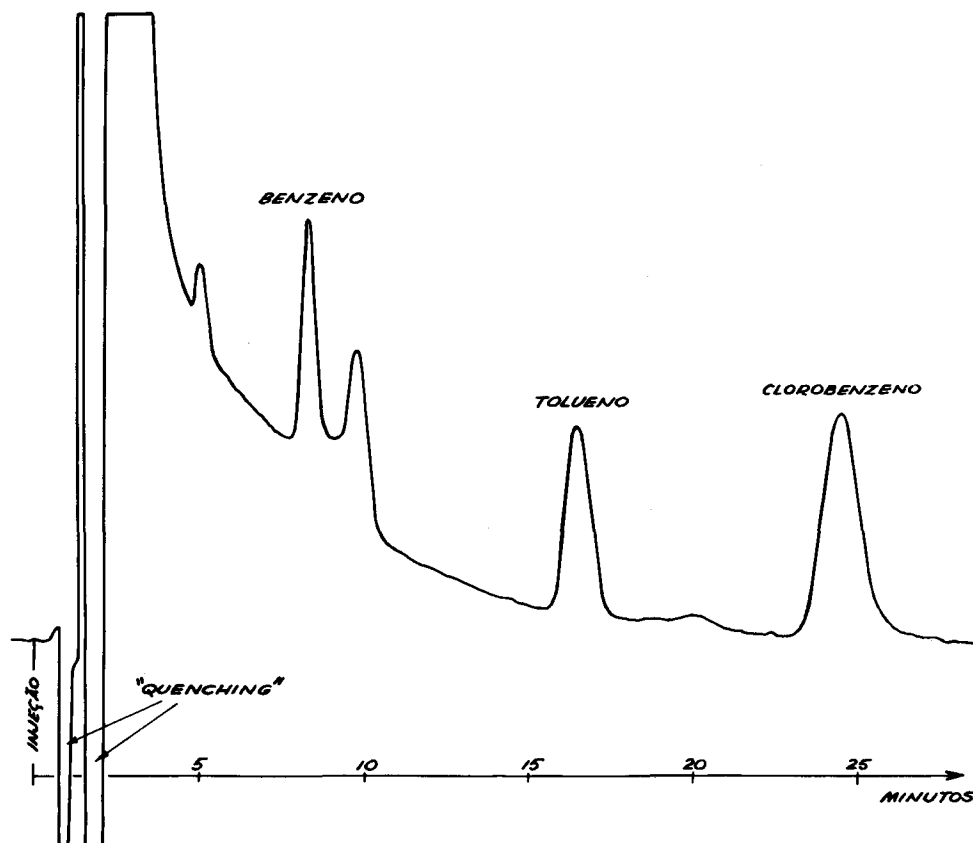


Fig. 1 - Cromatograma de um álcool contendo 1 ppm de benzeno, 1 ppm de tolueno e 2 ppm de clorobenzeno.

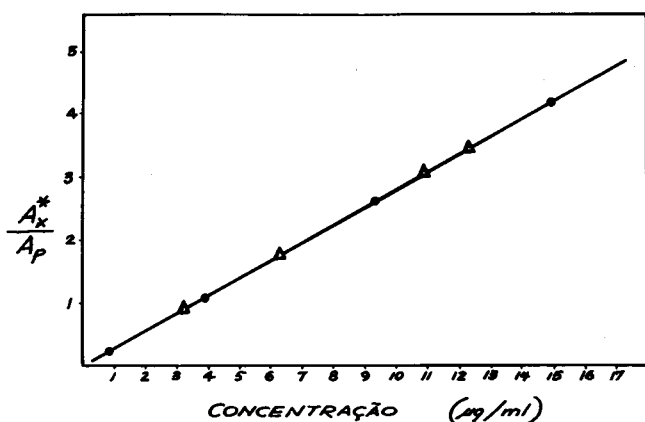


Fig. 2 - Retas de calibração para determinação de benzeno ou tolueno em álcoois.

A_x^* = Área corrigida do composto a ser determinado.

A_p = Área do padrão.

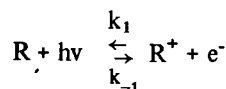
○ = Benzeno

△ = Tolueno

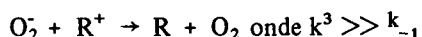
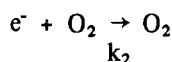
O instrumento usado neste estudo constou de um forno cromatográfico (Varian, Modelo 1400) no qual se instalou um detector de foto-ionização com lâmpada de 10,2 e V (HNU Modelo PI-52-02) e de um registrador potenciométrico com fundo de escala de 1 mV (Equipamentos Científicos do Brasil, Indústria e Comércio Ltda.). A conexão entre a saída da coluna e o detector foi feita por intermédio de um tubo de vidro de 13 cm de comprimento por 0,1 cm de diâmetro interno, aquecido em toda a sua extensão a 200°C. A coluna foi de aço inox, 200 cm por 0,4 cm, contendo Porapak Q 80/100 mesh, à temperatura de 195°C. Nitrogênio foi usado como gás de arraste, com vazão de 30 ml/minuto. Para se assegurar alta pureza, empregou-se um filtro de 3 estágios contendo sílica gel-60 (merck N° 7734, para cromatografia em coluna), carvão ativo (Eastman - P N° 1731) e peneira molecular 5A (Alfa Inorganics - VENTRON - N° 87955). O injetor foi mantido a 210°C e o detector a 215°C. Foi usada a sensibilidade de 4×10^{-11} amperes para uma saída de 1 mV. O padrão interno, clorobenzeno, foi purificado conforme MacAlpine et al.¹⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O detector de foto-ionização emprega uma fonte de radiações na faixa do ultravioleta, que emite fótons correspondentes à linha alfa do hidrogênio em 121,6 nm (10,2 eV), através de uma janela de fluoreto de magnésio. Para amostras cujas moléculas apresentam um potencial de ionização igual ou menor do que 10,2 eV, o seguinte processo pode ocorrer¹⁵:



No entanto, podem existir moléculas que capturam elétrons ou neutralizam os íons gerados na câmara de ionização. Este efeito é denominado "quenching" e pode ser representado pelas reações:



Pode-se observar no cromatograma da Figura 1, picos negativos correspondentes ao efeito "quenching" do O_2 , etanol e algumas impurezas presentes nos álcoois.

As áreas foram medidas multiplicando-se altura pela largura à meia altura do pico.¹⁷

Na Figura 1, temos um cromatograma de um álcool contendo 1 ppm de benzeno, 1 ppm de tolueno e 2 ppm de clorobenzeno. Este cromatograma foi usado para o cálculo dos fatores de resposta (0,87 para o benzeno e 1,3 para o tolueno). Foi injetado um volume de 3 microlitros com uma sensibilidade de 10^{-11} amperes e com um ruído menor do que 1% da escala total. Isto significa que pode-se detectar até 0,01 ppm de benzeno, para mantermos uma relação sinal/ruído maior do que 3.

Na Figura 2 tem-se um gráfico de calibração, obtido com a análise de 10 amostras de álcoois.

CONCLUSÃO

O aumento da sensibilidade desta técnica de detecção em relação a do detector de ionização de chama, possibilita a determinação de aromáticos em álcoois em níveis de sub-ppm.

Isto poderá ampliar as aplicações da cromatografia com gás, no controle destes e de outros agentes carcinogênicos, em bebidas alcoólicas, em álcool para uso doméstico, industrial e de laboratório.

* Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

** Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

- ¹F.C. McElroy, T.D. Searl e R.A. Brown, "Sample preparation for environmental trace organic analysis" em NBS Special Publication n° 519 "Trace Organic Analysis: A New Frontier in Analytical Chemistry" Washington D.C., 1979 - p. 7.
- ²International Agency for Research on Cancer "IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man", Vol. 3, 1973, IARC, Lyon, França.
- ³U. Saffioty, F. Cefis, L. H. Kolb e P. J. Shubik, J. Nat. Cancer Inst., 33, 135 (1964).
- ⁴"Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity". Public Health Service Publication N° 149, Washington DC, 1968.
- ⁵J.E. Lovelock, Anal. Chem., 33, 163 (1961).
- ⁶J.E. Lovelock, Nature (London), 188, 401 (1960).
- ⁷M. Yamane, J. Chromat., 9, 162 (1962).
- ⁸J.F. Roesler, Anal. Chem., 36, 162 (1962).
- ⁹D.C. Locke e Meloen C.E., Anal. Chem., 37, 389 (1965).
- ¹⁰J.G.W. Price, D.C. Fenimore, P.G. Simmonds e A. Zlatkis, Anal. Chem., 40, 541 (1968).
- ¹¹R.R. Freeman e W.E. Wentworth, Anal. Chem., 43, 389 (1971).
- ¹²J.N. Driscoll e F.F. Spaziani, Res/Dev. 27, 50 (1976).
- ¹³J. Sevcik e S. Krysl., Chromatographia, 6, 375 (1974).
- ¹⁴N. Ostojik, e Z. Sternberg, Chromatographia, 7, 3 (1974).
- ¹⁵J.N. Driscoll, J. Chromat., 134, 49 (1977).
- ¹⁶K.B. MacAlpine, J. Chem. Phys. 3, 55 (1935).
- ¹⁷H.M. McNair, E. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 5a. edição, 1969, p. 150.