

## HEINRICH RHEINBOLDT (1891 – 1955)

## HEINRICH HAUPTMANN (1905 – 1960)

Ernesto Giesbrecht

*Instituto de Química – USP  
C.P. 20780 – 01000 – São Paulo (SP)*

Há 30 e 25 anos, respectivamente, ocorriam os falecimentos de H. Rheinboldt e H. Hauptmann.

Estes mestres tiveram uma influência preponderante na instalação e no desenvolvimento do Departamento de Química da então Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da recém fundada Universidade de São Paulo.

Sua atuação foi realmente decisiva para a formação de uma geração de Químicos brasileiros que hoje ocupam posições destacadas nos cenários universitário, educativo, científico e industrial brasileiro. A influência que Rheinboldt e Hauptmann exerceram sobre seus discípulos mais diretos e sobre todos os alunos que se beneficiaram de suas aulas é devida não só as suas qualificações como cientistas e ao entusiasmo como professores, como à clareza e meticulosidade de suas aulas, e às suas qualidades humanas.

O destaque que a Química ocupa em todas as atividades humanas tem mostrado continuamente a necessidade de formação de Químicos e, cientistas em geral, que possuam uma visão global da nossa realidade social. O ensino da Química, dirigido para todas as suas aplicações e enfatizando a sua importância em todos os ramos das atividades humanas, tem se mostrado um excelente veículo educacional. Rheinboldt e Hauptmann, nas suas aulas, sempre se preocuparam com este enfoque da Química; e, especial-

mente, com o ensino experimental, base de todo o aprendizado que ministraram aos seus alunos. Em todas as suas aulas, o laboratório se destacava como o núcleo central do ensino da Química. Neste momento, que os relembremos e os homenageamos, devemos destacar o ensino experimental, hoje tão depreciado e prejudicado. Uma experiência bem planejada, bem executada, facilita a observação, aguça a curiosidade e especialmente educa o aluno para melhor compreender porque a Química é uma ciência de tão vasto campo de aplicações.

## Referências:

- J.F. Barzaghi, G. Cilento e B. Wladislaw, "Homenagem à Memória do Prof. H. Hauptmann"; *Ciência e Cultura* **13**, 105-110 (1961).  
E. Giesbrecht, "Heinrich Rheinboldt, In Memoriam"; *Chem. Ber.* **93**, I-XII, (1960).  
E. Giesbrecht, "A obra científica de Heinrich Rheinboldt"; *Selecta Química*, **16**, 5-26 (1957).  
E. Giesbrecht, "Heinrich Rheinboldt"; *Química Nova*, **4**, 96-98 (1981).

## ARTIGO

## CG-3 COLUNAS COM FASES MISTAS EM CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA

Maria Regina Bastos Loureiro e Francisco Radler de Aquino Neto

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A  
Cidade Universitária – Ilha do Fundão, 21910 – Rio de Janeiro, (RJ).*

Recebido em 26/8/84

## INTRODUÇÃO

Apesar do grande sucesso da cromatografia com fase gasosa na solução de inúmeros problemas analíticos, desde o início da sua prática ficou clara a limitação, em alguns casos, do uso de uma única fase estacionária para se obter a seletividade desejada; a utilização de fases estacionárias mistas é um dos recursos que vêm sendo desenvolvidos com vistas às melhores separações cromatográficas.

Embora atualmente a pesquisa de misturas binárias de fases seja objeto de interesse de modernos laboratórios equipados com colunas capilares de alta eficiência, os estudos iniciais foram realizados em colunas empacotadas. As primeiras publicações utilizando fases mistas datam de 1963, sendo que a literatura sobre o assunto permaneceu esparsa durante algum tempo, sobretudo em virtude das dificuldades encontradas no estudo experimental detalhado da variação da retenção dos solutos em colunas de diferentes com-

posições de fases, assim como na interpretação dos inúmeros cromatogramas para determinar a composição ótima das fases.

Um grande impulso à esta técnica foi dado a partir de 1975 pelos trabalhos realizados por Purnell e colaboradores (1,2,3), que propuseram um "diagrama de janelas" para relacionar as retenções relativas de pares de solutos presentes em uma determinada amostra, com as diversas composições da mistura de duas fases estacionárias.

## DIAGRAMA DE JANELAS

Esse método baseia-se no conceito inicialmente introduzido por Maier e Karpathy (4), de que "o coeficiente de partição" ( $K_r$ ) de um soluto em uma mistura de duas fases líquidas é a soma dos produtos dos coeficientes de partição em cada uma dessas fases multiplicado pela fração de volume de cada fase", ou seja:

$$K_r = \phi_A K_{r(A)} + \phi_B K_{r(B)} \quad (1)$$

$$\text{ou} \quad K_r = K_{r(B)} + \phi_A (K_{r(A)} - K_{r(B)}) \quad (2)$$

Como pode ser visto, o gráfico de  $K_r$  versus  $\phi_A$  é linear, de modo que basta conhecer os valores de  $K_{r(A)}$  e  $K_{r(B)}$  para os diversos componentes de uma amostra (se estes dados não constarem da literatura, eles podem ser determinados experimentalmente) que ter-se-á automaticamente os valores de  $K_r$  para qualquer composição de fase, de  $\phi_A = 0$  ( $\phi_B = 1$ ) a  $\phi_A = 1$  ( $\phi_B = 0$ ). Sabendo que a retenção relativa ( $\alpha$ ) entre dois solutos é dada pela equação:

$$\alpha = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} \quad (3)$$

temos que:

$$\alpha = \frac{K_{r(B)2} + \phi_A (K_{r(A)2} - K_{r(B)2})}{K_{r(B)1} + \phi_A (K_{r(A)1} - K_{r(B)1})} \quad (4)$$

sendo que os índices 1 e 2 representam o par de solutos; as curvas resultantes do gráfico das retenções relativas de todos os pares possíveis de solutos de uma determinada mistura versus os valores descritos de  $\phi_A$  na faixa de 0 a 1, dão origem ao "diagrama de janelas".

Como exemplo, Purnell e colaboradores consideraram o caso hipotético de uma mistura de quatro compostos, X, Y, Z e W (2). As figuras 1a e 1b mostram respectivamente, as retas resultantes do gráfico  $K_r$  versus  $\phi_A$  para os quatro componentes, e as curvas obtidas a partir do gráfico de  $\alpha$  versus  $\phi_A$  para os seis pares possíveis de solutos.

Os seguintes dados foram intencionalmente introduzidos neste caso a fim de facilitar a compreensão do problema.

1º. A reta  $K_r \times \phi_A$  do soluto Z cruza todas as demais ao longo da faixa  $\phi_A = 0 - 1$ , fato a partir do qual podem ser feitas as seguintes observações:

—  $\alpha$  é igual a 1 (i.e., solutos inseparáveis) em qualquer composição de fases em que haja cruzamento das retas  $K_r \times \phi_A$  de quaisquer dos solutos.

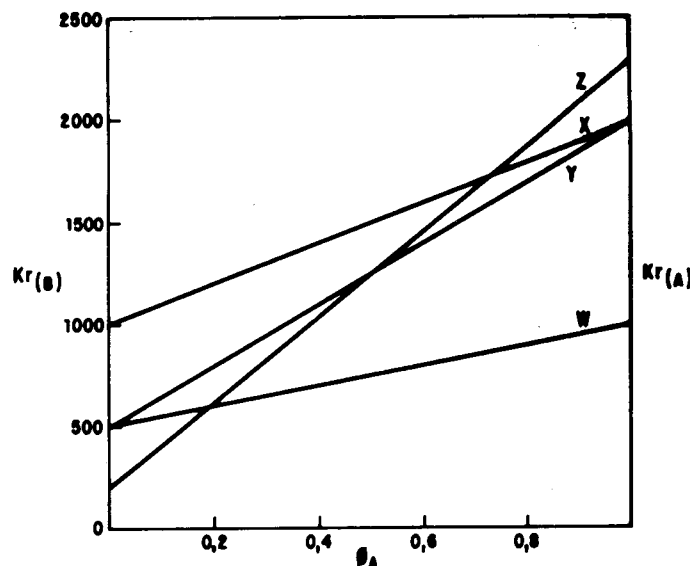


Fig. 1a Gráfico de  $K_r$  versus  $\phi_A$  para os compostos X, Y, W e Z. (2)

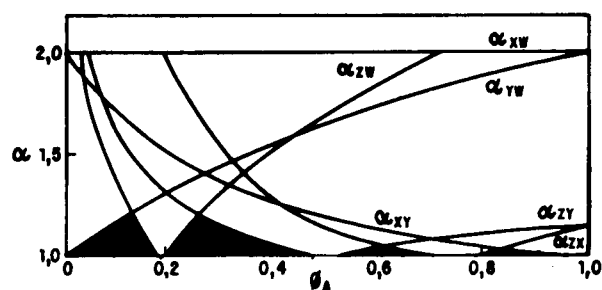


Fig. 1b Diagrama de janelas para os compostos X, Y, W e Z. (2)

— por definição,  $\alpha$  é sempre tomado por maior ou igual a 1, de modo que toda vez que houver inversão nos parâmetros de retenção, a razão  $\alpha = K_{r2}/K_{r1}$  é invertida. É por esse motivo que, nesses casos, a curva  $\alpha \times \phi_A$  apresenta um formato aproximado de "V", ao passo que a curva é contínua no caso de dois solutos cujas retas  $K_r \times \phi_A$  não se cruzam.

2º.  $\alpha$  é igual a 1 para os solutos Y e W em  $\phi_A = 0$  ( $\phi_B = 1$ ), e para os solutos X e Y em  $\phi_A = 1$  ( $\phi_B = 0$ ).

Para ilustrar o uso do "diagrama de janelas", estão escurcidas na Figura 1b as regiões ("janelas") nas quais se obtém valores significativos de  $\alpha$ , e que são sempre limitadas pela interseção de duas curvas. Para saber qual a composição ideal da mistura de fases que separa os quatro componentes, basta analisar este diagrama e verificar qual a "janela" que possui o mais alto valor de  $\alpha$ , o qual corresponde ao valor mínimo entre os valores de  $\alpha$  de todos os pares de componentes. Como os vértices das "janelas" provêm da interseção de duas curvas, este valor será o mesmo para dois pares de soluto com a mesma dificuldade de separação. No exemplo dado, o valor ótimo de  $\alpha$  é 1,23 e corresponde a  $\phi_A = 0,12$ .

A determinação do número de pratos teóricos requeridos para a separação completa (resolução = 1,5%) de dois solutos, é dada pela equação:

$$n_{req} = 36 \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \left( \frac{1+k}{k} \right)^2 \quad (5)$$

onde  $k$  é, neste caso, o fator capacidade relativo ao par que elui inicialmente (lembrar que são dois pares os responsáveis por uma "janela"). Considerando  $k > 10^*$ , tem-se que:

$$n_{req} = 36 \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 = 1030$$

Ou seja, usando-se o comprimento de 1mm para um prato teórico, será necessária uma coluna de 103cm com a composição de fases  $\phi_A = 0,12$  para a separação completa dos quatro compostos.

O procedimento descrito por Purnell e colaboradores fornece, portanto, todas as informações relevantes à definição da construção de uma coluna e seu desempenho.

É importante acrescentar que os autores utilizaram com sucesso este método na análise de misturas de até 30 componentes (1), sendo que, evidentemente, todos os cálculos e traçados de diagramas são feitos com auxílio de computador; a quantidade de cálculos pode ser geralmente bastante reduzida, pois embora em princípio tenha de ser avaliado o  $\alpha$  para cada par de solutos, a maioria pode ser ignorada por apresentar valores acima de 1,3.

O aspecto de maior interesse desta técnica reside no fato de que ela pode ser aplicada à análise de amostras de natureza e identidade totalmente desconhecidas (5,6). Neste caso, o que se faz é cromatografar a amostra em seis colunas com composições de substratos que variam mais ou menos uniformemente de  $\phi_A = 0$  a  $\phi_A = 1$ , e, a partir dos resultados obtidos, construir um gráfico de  $K_r \times \phi_A$  que consiste de uma série de pontos dispersos. Como todos os pontos de um determinado componente devem originar uma reta, o que se faz a seguir é desenhar todas as retas possíveis com os pontos disponíveis, levando em conta que cada reta tem de possuir seis pontos e lembrando que, por este procedimento, certamente deverão ser desenhadas mais de seis retas. Um "diagrama de janelas" é então construído, e a composição de fases e o comprimento requerido da coluna são determinados. Segundo os autores (5,6), se a amostra é analisada agora na coluna construída de acordo com estes dados, todos os componentes nela presentes devem ser resolvidos, e, do exame deste cromatograma, pode-se então saber quais são as retas corretas, e refazer o gráfico de  $K_r \times \phi_A$  eliminando as retas excedentes. O "diagrama de janelas" exato pode ser facilmente construído, e de posse das condições ótimas, a análise completa da amostra poderá ser feita em total ignorância de identidade de seus componentes.

## TIPOS DE COMBINAÇÃO DE FASES

Existem duas possibilidades de combinação de fases em cromatografia com fase gasosa: o uso de uma só coluna contendo a mistura ideal das duas fases, ou o uso de colunas acopladas em série, cada qual contendo uma determinada fase estacionária.

O primeiro método, utilizado nos trabalhos pioneiros de Purnell, e também em trabalhos mais recentes desenvolvidos em coluna capilar (7,8), requer a preparação de uma coluna preparada especificamente para cada nova separação, o que restringe seu uso a certos tipos de análises de rotina. O segundo método, empregado na maior parte dos trabalhos feitos em coluna capilar (9,10) é bastante prático pois permite a utilização de colunas comercialmente disponíveis: é fato conhecido que não é simples a tarefa de preparar colunas capilares de alta eficiência. Além disso, este método evita o risco do comportamento de solução não ideal que pode ocorrer com misturas de fases estacionárias.

Uma vantagem adicional do acoplamento em série de duas colunas, cada qual contendo uma fase estacionária, é a possibilidade de alterar as temperaturas de cada uma das colunas separadamente, e, desta forma, modificar sensivelmente a seletividade do sistema. Esta técnica é descrita nos trabalhos de Smuts e cols. (11) e Kaiser & Rieder (12), sendo que, neste último ela é denominada SECAT – "serial column temperature optimization".

## AValiação Crítica do uso do Diagrama de Janelas

Jennings e cols. (9) utilizaram o método do "diagrama de janelas" para determinar a composição ótima da mistura de duas fases, DB-1 (poli-metil-siloxano) e DB-1701 (7% fenil, 7% n-propil, poli-metil-siloxano), para a separação de um mistura-teste de hidrocarbonetos, álcoois, ésteres e aldeídos. Os autores verificaram que, embora a separação dos solutos no sistema de duas colunas por eles desenvolvido com base no método proposto por Purnell tenha sido essencialmente completa, a retenção relativa de certos pares de solutos não era a ideal; em outras palavras, a fase líquida "aparente" obtida pelo acoplamento das duas colunas não era a definida pelo "diagrama de janelas". Além disso, foi observado que as retenções relativas de certos pares de soluto são alteradas quando a posição das duas colunas é invertida (9,10), sendo que estes fatos foram atribuídos a complicações existentes no gradiente de velocidade do gás de arraste que opera no sistema; como a velocidade do gás carreador é menor que a média na entrada do sistema de colunas, e maior que a média na sua saída, os solutos encontram (por unidade de comprimento da coluna) mais possibilidades de se solubilizarem no início de colunas, que, desta forma, contribuiria mais (e o final dele, menos) para a separação, do que seria esperado com base apenas nos comprimentos das respectivas colunas.

A maneira encontrada por Jennings e cols. para contornar estes problemas foi através do artifício de remover pequenos segmentos de uma das colunas, até conseguir um sistema de colunas no qual a mistura "aparente" das fases foi a mesma prevista pelo diagrama, sendo que nes-

\* Esse valor é usual para colunas empacotadas; no caso de colunas capilares, deve-se usar  $k > 2,5$ .

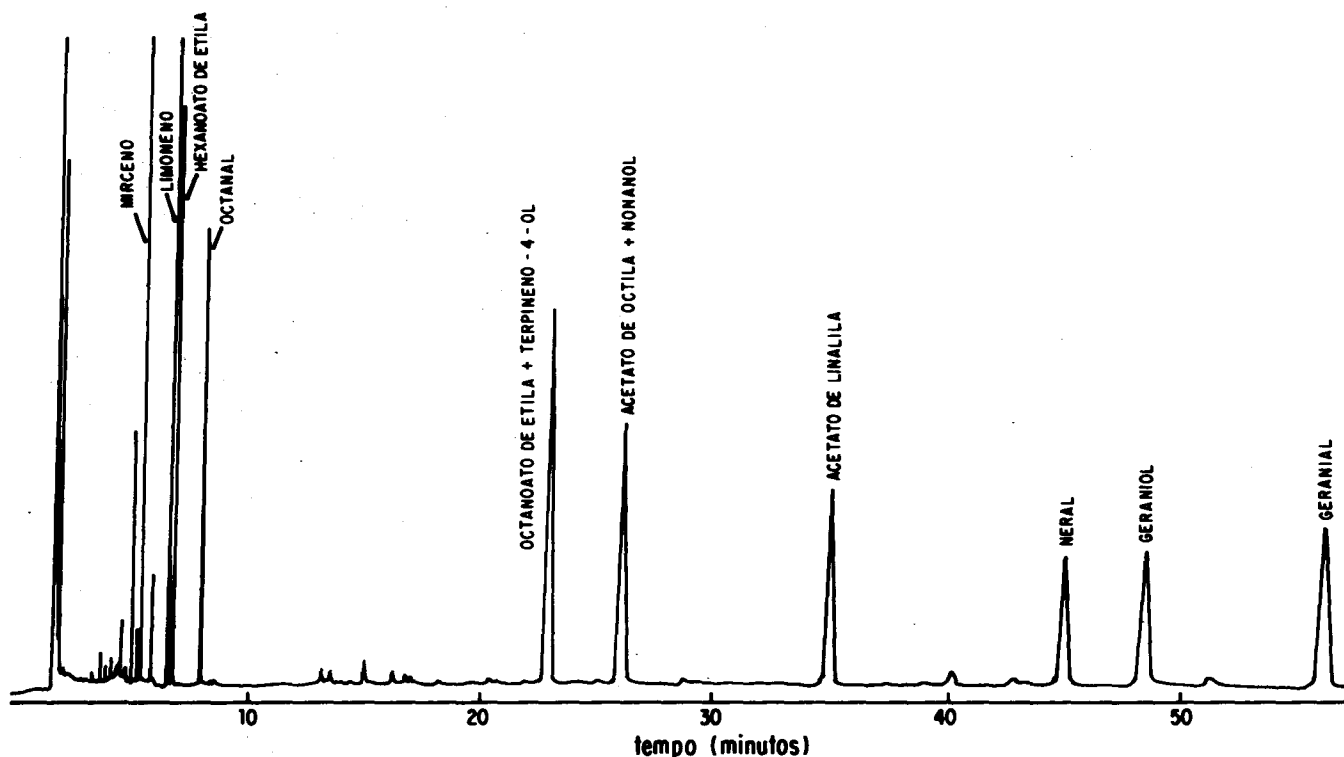


Fig. 2 Cromatograma da mistura-teste em uma coluna de 30m x 0,32mm de DB-1701. Isoterma a 80°C. Gás carreador: He.  $u = 30\text{cm/s}$ .<sup>(9)</sup>

te caso, a separação dos componentes foi perfeita. Nas Figuras 2, 3 e 4 estão representados os cromatogramas da mistura teste em cada uma das colunas separadamente, e no sistema de colunas em série por eles desenvolvido, sendo importante observar que, neste caso, a separação dos componentes foi perfeita, e pode ser feita em um tempo de análise bastante reduzido.

Em outro trabalho, Jennings e cols. (10) analisaram uma mistura composta de solutos produzidos por fermentação alcoólica (mistura-teste I), cuja separação apresenta interesse industrial e que não tinha sido ainda relatada em uma única coluna cromatográfica (Figura 5).

Outra amostra por eles estudada, foi uma mistura de solventes usados em filmes para embalagem de alimentos (mistura-teste II): é óbvio o interesse na determinação do resíduo de solventes nestes filmes e nos alimentos com eles embalados (Figura 6).

É importante ressaltar que nestas análises os autores também utilizaram o método de Purnell na determinação da composição ideal das duas fases, e igualmente recorreram a cortes de pequenos segmentos de uma das colunas para os ajustes finais; segundo eles, o "diagrama de janelas" só funciona como uma primeira aproximação, devendo ser necessariamente seguido de ajustes empíricos para se obter melhores resultados. Purnell (13), discordando desta conclusão, demonstrou que os problemas observados nos sistemas desenvolvidos em colunas acopladas em série, são facilmente resolvidos se forem considerados os efeitos de compressibilidade do gás de arraste.

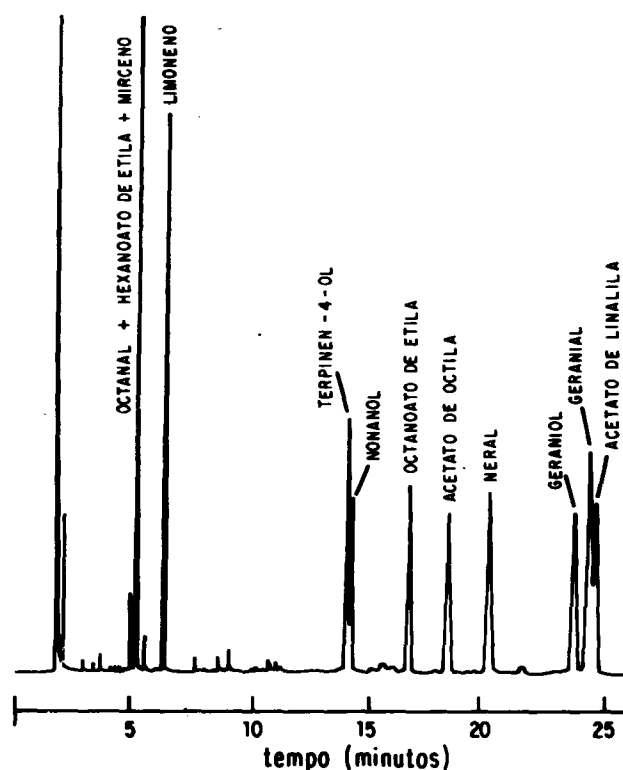


Fig. 3 Cromatograma da mistura-teste em uma coluna de 30m x 0,32mm de DB-1. Isoterma a 80°C. Gás carreador: He.  $u = 30\text{cm/s}$ .<sup>(9)</sup>

Guiochon e cols. (14), baseados principalmente em estudos físico-químicos de outros autores, também fizeram restrições ao "diagrama de janelas", restrições estas que, entretanto, não se aplicam às análises usuais de cromatografia com fase gasosa. Tiley (15), por exemplo, analisou a equação (1) levando em consideração as propriedades termodinâmicas do sistema e concluiu que ela realmente é uma aproximação, uma vez que o coeficiente de partição de um soluto em uma mistura binária de fases varia linearmente com a fração de volume de uma dessas fases, se os coeficientes de partição desse soluto diferirem, no máximo, de um fator de 3; por outro lado, a análise dos dados da Tabela I indica que esse é justamente o caso da maioria das análises cromatográficas, sendo que comportamentos não lineares ocorrem apenas nos exemplos em que a funcionalidade dos substratos é muito diversa da de uma das fases estacionárias.

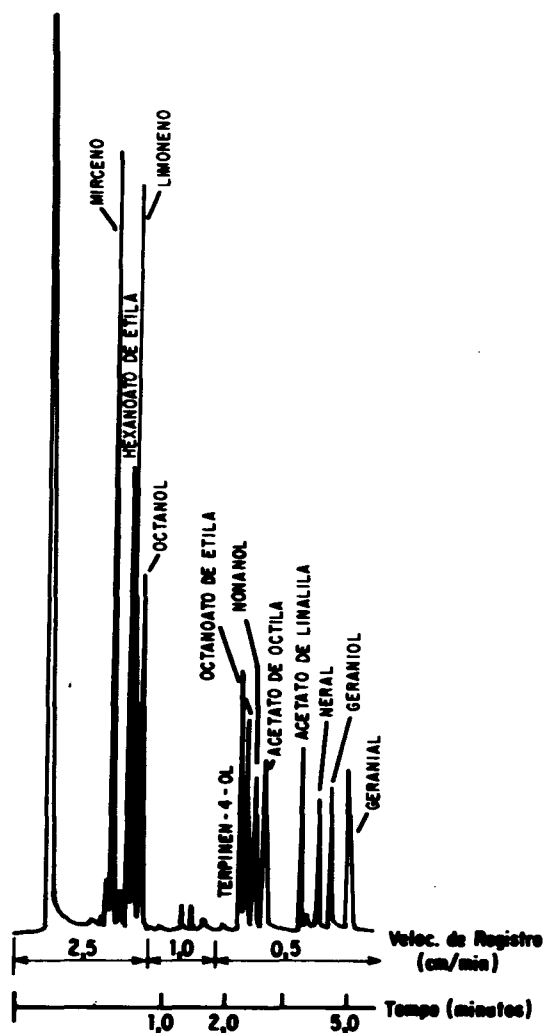


Fig. 4 Cromatograma da mistura-teste no sistema de colunas acopladas: 6,8m x 0,262mm de DB-1 e 7,3m x 0,32mm de DB-1701. Isoterma a 80°C. Gás carreador: He.  $u = 132$  cm/s. A velocidade do papel é programada conforme indicado.<sup>(9)</sup>

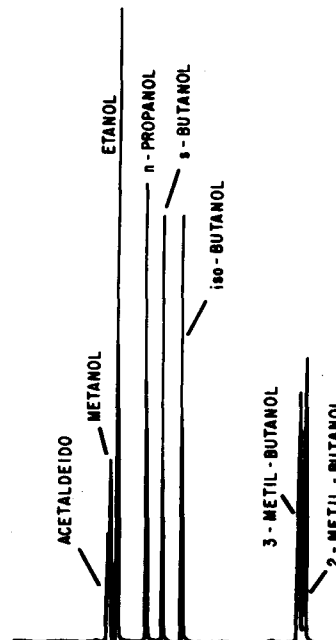


Fig. 5 Cromatograma da mistura-teste I no sistema de colunas de sílica fundida acopladas: 3,7m de DB-1 e 28,6m de Carbowax. Isoterma a 60°C. Gás carreador: He.  $u = 28$  cm/s.<sup>(10)</sup>

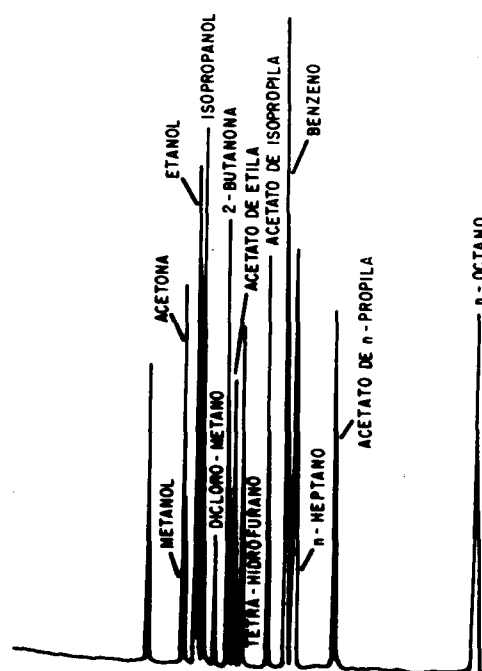


Fig. 6 Cromatograma da mistura-teste II no sistema de colunas de sílica fundida acopladas: 13,35m de DB-1 e 23,1m de Carbowax. Isoterma a 60°C. Gás carreador: He.  $u = 30$  cm/s.<sup>(10)</sup>

TABELA I

Dependência da Retenção Cromatográfica com a Composição de Fase Estacionária Mista

| Solutos                                                                                                                                                                                       | Fases Estacionárias                                            | Retenção Cromatográfica Versus Composição da Fase | REF. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------|
| Hexanoato e octanoato de etila, geranial, geraniol, limoneno, acetato de linalila, miroeno, neral, nonanol, octanol, acetato de octila, terpineno-4-ol.                                       | Poli-metil-siloxano/7% fenil, 7% propil, poli (metil-siloxano) | linear                                            | 9    |
| Metanol, acetaldeído, etanol, propanol, 2-butanol, isobutanol, 2- e 3-metil-butanol.                                                                                                          | Poli-metil-siloxano/Carbowax                                   | linear                                            | 10   |
| Metanol, etanol, acetona, 2-propnol, acetato de metila, dicloro-metano, 2-butanona, acetato de etila, tetra-hidrofurano, acetato de isopropila, benzeno, acetato de propila, heptano, octano. | Poli-metil-siloxano/Carbowax                                   | linear                                            |      |
| Álcoois até C <sub>4</sub> (exceto butanol)                                                                                                                                                   | Esqualano/1-dodecanol                                          | linear                                            | 16   |
| 75 esteróides (androstano, pregnano, 1,3,5 (10)-estratrienos, colestano).                                                                                                                     | Polímeros de fluorossilicones/metil-silicone                   | linear                                            | 17   |
| Álcoois até C <sub>5</sub> (todos os isômeros).                                                                                                                                               | Esqualano/1-dodecanol                                          | linear                                            | 18   |
| Nitro-metano, nitro-etano, nitro-propano, propionitrila, butironitrila.                                                                                                                       | Esqualano/laurionitrila                                        | linear                                            |      |
| 35 hidrocarbonetos aromáticos (benzeno a C <sub>4</sub> -alquil-benzenos)                                                                                                                     | Esqualano/Tetracloro-ftalato de di-propila                     | linear                                            |      |
| Benzaldeído, acetofenona, álcool benzílico, fenol, etoxi-benzeno, benzeno, etil-benzeno, butil-benzeno, alcanos lineares de C <sub>6</sub> a C <sub>12</sub> .                                | Esqualano/ftalato de di-noni-la                                | linear                                            |      |
| Isopentano, pentano, 3-metil-pentano, ciclo-pentano, hexano, furano, ciclo-hexano, heptano, ciclo-hexeno, benzeno, tiofeno.                                                                   | Maleato de dietila/quinolina                                   | linear                                            |      |
| Fenol, o- e m-cresol, 2,4,6-, 2,3,6- e 2,3,5-trimetil-fenol, 2,3,5,6-tetrametilfenol                                                                                                          | Dimetil-silicone/ciano-propil-metil-fenil-metil-silicone       | linear                                            | 19   |
| Sarcosina, serina, prolina, isoleucina, valina, glicina, treonina                                                                                                                             | Dimetil-silicone/fenil-metil-silicone (50% fenil)              | não linear                                        |      |
| Acetato de propila, propionitrila, éter propílico, nitro-etano, iodeto de etila*, 1-hexeno*.                                                                                                  | Esqualeno/1-dodecanol                                          | não linear (*ligeiro desvio da linearidade)       | 16   |
| hexano, furano, ciclo-hexano, ciclo-hexeno, benzeno                                                                                                                                           | Triacetina/Ácido Pelargônico                                   | não linear                                        | 20   |

## OUTROS EXEMPLOS DA APLICAÇÃO DE COLUNAS COM FASES MISTAS

Sandra e cols. (7) confeccionaram e avaliaram colunas de sílica fundida revestidas com misturas de diferentes composições das fases Superox 20M e OV-1. Os autores concluíram que tais misturas podem perfeitamente atingir a polaridade e a seletividade das fases Ucons e Pluronic, de crescente interesse em cromatografia com fase gasosa, mas que apresentam como ponto crítico de sua utilização o fato de não poderem ser aplicadas na superfície extremamente lisa da sílica fundida, onde apresentam muito pouca molhabilidade; para reter estas fases é necessário que as paredes da coluna sejam previamente tornadas ásperas, o que acarreta perda parcial de inércia

e eficiência. As misturas das fases Superox 20M e OV-1 não propiciam a formação de gotículas, e a superfície altamente inerte da sílica fundida pode ser por elas recoberta sem que seja necessário nenhum tratamento prévio ou desativação. Além disso, as misturas dessas fases apresentam ainda uma maior estabilidade termoquímica, atingindo facilmente 250°C.

Os hetero-aromáticos policíclicos de enxofre presentes em uma amostra de carvão liquefeito, foram analisados por Kong e cols. (8). Os isômeros de 3 anéis foram facilmente separados em coluna recoberta com uma mistura de 50% da fase Superox 20M em SE-52, mas os isômeros de 4 e 5 anéis não puderam ser separados em uma única coluna; a separação destes foi feita em duas colunas, uma delas revestida da fase SE-52 pura, e a outra de

uma mistura de 50% da fase BBBT (cristal líquido) em SE-52, e, desta forma, todos os compostos presentes na mistura ser identificados.

Guiochon e cols. (21) analisaram uma amostra de quarenta bifênilas poli-cloradas, em uma coluna de Apiezon-L acoplada a outra de Carbowax 20M, utilizando um procedimento, por eles desenvolvido, que considera o índice de Kovats dos substratos como uma função linear da temperatura e do comprimento de uma das colunas. Um programa interativo de computador estabelece as condições ótimas de análise, com base nas medidas dos índices de retenção correspondentes a quinze diferentes condições experimentais: temperaturas de 170, 175 e 180°C, e cinco sistemas de colunas que têm em comum a mesma coluna de Apiezon-L, acoplada a segmentos de colunas de Carbowax 20M de diferentes comprimentos.

## CONCLUSÃO

A utilização de fases mistas em cromatografia com fase gasosa revela-se uma técnica promissora para o aperfeiçoamento de separações cromatográficas em colunas empacotadas e capilares, sendo que os sistemas de colunas acopladas em série apresentam mais vantagens do que o uso de uma única coluna revestida da mistura de duas fases estacionárias.

O método do "diagrama de janelas" desenvolvido para a otimização desses sistemas, baseia-se na linearidade da dependência da retenção cromatográfica com as diferentes composições de fases, podendo ser, portanto, aplicado na maioria das análises comumente feitas por cromatografia com fase gasosa.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> R.J. Laub & J.H. Purnell *Anal. Chem.* **48**, 799 (1976).
- <sup>2</sup> R.J. Laub & J.H. Purnell *J. Chromatogr.* **112**, 71 (1975).

- <sup>3</sup> J.H. Purnell *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* p. 136 (1979).
- <sup>4</sup> H.J. Maier & O.C. Karpaty *J. Chromatogr.* **8**, 308 (1962).
- <sup>5</sup> R.J. Laub & J.H. Purnell *J. Chromatogr.* **161**, 59 (1978).
- <sup>6</sup> R.J. Laub & J.H. Purnell *Anal. Chem.* **48**, 1720 (1976).
- <sup>7</sup> P. Sandra & M. Van Roelenbosch *Chromatographia* **14**, 345 (1981).
- <sup>8</sup> R.C. Kong; M.L. Lee; Y. Rominaga; R. Pratap; M. Iwao; R.N. Castle; S.A. Wise *J. Chromatogr. Sci.* **20**, 502 (1982).
- <sup>9</sup> G. Takeoka; H.M. Richard; M. Mehran; W. Jennings *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **6**, 145 (1983).
- <sup>10</sup> D.F. Ingraham; C.F. Shoemaker; W. Jennings *J. Chromatogr.* **239**, 39 (1982).
- <sup>11</sup> T.W. Smuts; K. de Clerk; T.G. du Toit; T.S. Buys *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **3**, 124 (1980).
- <sup>12</sup> R.E. Kaiser & R.I. Riedel *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **2**, 416 (1979).
- <sup>13</sup> J.H. Purnell & P.S. Williams *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **6**, 569 (1983).
- <sup>14</sup> J. Krupcik; G. Guichon; J.M. Schmitter *J. Chromatogr.* **213**, 189 (1981).
- <sup>15</sup> P.F. Tiley *J. Chromatogr.* **179**, 247 (1979).
- <sup>16</sup> A.W. Littlewood & T. Wilmott *Anal. Chem.* **38**, 1031 (1966).
- <sup>17</sup> J.C. Touchstone; T. Murawec; A. Nikolski *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 221 (1970).
- <sup>18</sup> R.J. Laub & J.H. Purnell *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 30 (1976).
- <sup>19</sup> J.F.K. Huber; E. Kenndler; H. Markens *J. Chromatogr.* **167**, 291 (1978).
- <sup>20</sup> A. Waksmunolzki & Z. Syprynowicz *J. Chromatogr.* **18**, 232 (1965).
- <sup>21</sup> J. Krupcik; J. Mocak; A. Simova; I. Garai; G. Guichon *J. Chromatogr.* **238**, 1 (1982).

## ARTIGO

### PIROMINERALIZAÇÃO DE AMOSTRAS COM SAIS FUNDIDOS PARA DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA DE TRAÇOS

Antonio C. Barbosa

*Departamento de Química – UnB – 70910 – Brasília – (DF)*

Richard Louis Combes

*Laboratoire d'Etudes et de Projets Industriels  
ENSCP – 11, Rue P. et M. Curie – 75231 – Paris. Cédex 05 – França*

## I. INTRODUÇÃO

Foi publicado recentemente um método para o ataque de amostras biológicas, usando uma mistura eutética fundida de LiCl-KCl sob um fluxo gasoso de HCl e O<sub>2</sub>.<sup>(1)</sup> Esse ataque foi proposto para a determinação polarográfica de

Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Mn, Co e Ni em lamelas de tratamento de esgoto, sem necessidade de extração nem adição de qualquer outro reagente químico.

Testou-se a viabilidade do método para amostra de solos bem como confirmou-se sua validade em amostras padrões de lama. São apresentados os resultados obtidos para duas