

Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

Análise de HPA E TPH

Para

PETROBRAS / CENPES / PDES / AMA

Data de recepção de amostra: 15/04/2003

Data de emissão do relatório: 26/05/2003



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasoi@anasoi.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

ANALYTICAL SOLUTIONS

Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento contidos em USEPA SW-846.

Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques

CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD

CRQ 3ª Região 03212398



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saidanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

Dados da Amostra, # 4569E

Conteúdo

1.	LISTA DE AMOSTRAS	4
2.	RESUMO DE OBJETIVOS	5
3.	DADOS DA AMOSTRA E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	5
4.	DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS EMPREGADOS	5
5.	LIMITES DE DETECÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.	7
6.	SUMÁRIO DE RESULTADOS	8
8.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPA, AMOSTRA 4569E003.	10
9.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPA, ANÁLISE EM BRANCO.	11
11.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TPH, AMOSTRA 4569E003.	13
12.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TPH, ANÁLISE EM BRANCO.	14



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

1. Lista de Amostras

As amostras analisadas neste projeto estão descritas e codificadas a seguir.

Referência AS	Sua Referência
4569E003	MA 193/03 / MÉTODO ANDERSON LET 2604 / DATA: 14/04/03 / PROJETO: EDUARDO PLATTE (I.A)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

2. Resumo de Objetivos

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para determinar a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA); e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama para determinar a presença de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), n-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR).

Favor observar que os dados aqui apresentados estão baseados nas amostras “como recebidas”.

Todos os dados não tratados estão arquivados em fita DAT.

3. Dados da amostra e Apresentação dos Resultados

Os resultados estão sumarizados em tabelas e de forma descritiva.

4. Descrição dos Procedimentos Analíticos Empregados

Extração de amostras líquidas (baseada no método EPA 3510C): As amostras líquidas, como recebidas, foram fortalecidas com padrões internos deuterados a concentrações definidas e extraídas com diclorometano ultra puro em funil de separação com três alíquotas do solvente orgânico. Neste procedimento o volume total fornecido pelo cliente foi utilizado e a garrafa foi rinçada com diclorometano. Este extrato foi agregado ao extrato obtido na extração líquido-líquido. O extrato total foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo *Kuderna Danish* a um volume de 1mL. O extrato final foi fortalecido com padrões de recuperação a fim de se calcular a recuperação dos padrões internos durante as etapas de preparo da amostra.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

Análise de HPA (baseada no método EPA 8270C): O extrato final obtido na etapa de extração foi injetado, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária DB-5 acoplada a um espectrômetro de massas HP-MSD 5973. A programação de CG é descrita a seguir. Injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 290 °C. Temperatura inicial da coluna: 50 °C. Isotherma por 2 minutos e taxa de aquecimento de 35 °C/ min até a temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min até 310 °C, com isoterma por 15 minutos.

O espectrômetro operou em monitoramento seletivo de íons, com aquisição por grupos de íons, a saber:

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
8,50	128	70
	129	
	136	
	137	
12,50	151	25
	152	
	153	
	154	
	162	
	164	
	165	
166		

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
16,50	178	70
	179	
	188	
	189	
19	202	70
	203	
	244	
	245	
22,50	226	70
	228	
	236	
	240	

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
25,50	250	70
	252	
	260	
	254	
30,00	276	70
	277	
	278	
	279	

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
6,00	128	10
	136	
	142	
	154	
	156	
	164	
	166	
	170	
	178	
	180	
	184	

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
6,00	188	10
	192	
	194	
	202	
	206	
	212	
	216	
	220	
	228	
	230	
	234	

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
6,00	240	10
	242	
	244	



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
29,5	252	150
	264	
	272	
	278	

O tempo de amostragem foi determinado de modo a obter-se uma frequência de aquisição igual ou superior a 3 ciclos por segundo.

Análise de HTP (baseado no método 8015C): O extrato final obtido na etapa de extração foi injetado, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária DB-5 acoplada a um detector de ionização por chama. A programação de CG é descrita a seguir. Injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 290 °C. Temperatura inicial da coluna: 50 °C. Isoterma por 2 minutos e taxa de aquecimento de 8°C/ min até a temperatura de 300 °C, com isoterma por 15 minutos.

5. Limites de Detecção dos métodos analíticos.

A tabela abaixo mostra os limites de detecção dos métodos analíticos aplicados. Para HTP não foram determinados limites de detecção, visto que a calibração para a análise não foi realizada por um óleo padrão fornecido pelo cliente, e sim por uma mistura de n-alcenos.

HPA (µg/L)	TPH (µg/L)
0,01 – amostra 4569E003	2,00 – amostra 4569E003

Os limites de detecção foram obtidos baseados na resposta dos padrões, do ensaio em branco e nas amostras considerando o efeito da matriz. O limite de detecção é definido com a quantidade mínima para a geração de sinal equivalente a uma relação sinal / ruído de 2,5:1 ou duas vezes o valor obtido no ensaio em branco, o que for maior. Os limites de detecção reportados foram calculados levando-se em consideração as diluições das amostras devido as altas concentrações encontradas dos compostos analisados.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

6. Sumário de resultados

Os resultados de análise para as amostras estão descritos a seguir.

Referência AS	Sua Referência	Teor de HPA (µg/L)	Teor de TPH (µg/L)
4569E003	MA 193/03 / MÉTODO ANDERSON LET 2604 / DATA: 14/04/03 / PROJETO: EDUARDO PLATTE (LA)	41,48	1198,24

N.D. para não detectado.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

8. Resultados das Análises de HPA, Amostra 4569E003.

Nome Arquivo MS103880.D
Método Aquisição 8270SPLS
Nome Amostra 4569E003
Volume Amostra 1020 mL

#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (µg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	315480	1,00	58
2)	D10-Acenafteno*	204129	1,00	63
3)	D10-Fenantreno*	369109	1,00	80
4)	D12-Criseno*	399455	1,00	103
5)	D12-Perileno*	250868	1,00	97
6)	Terfenil	357579	1,00	

Limite de Detecção dos HPAs (µg/L) 0,01

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (µg)	Concentração (µg/L)
7)	Naftaleno	7125666	16,93	16,59
8)	1-Metil-naftaleno	3005931	7,14	7,00
9)	2-Metil-naftaleno	2500292	5,94	5,82
10)	C2-Naftalenos	2563243	6,09	5,97
11)	C3-Naftalenos	822638	1,95	1,92
12)	C4-Naftalenos	0	0,00	N.D.
13)	Acenaftileno	0	0,00	N.D.
14)	Acenafteno	35460	0,16	0,16
15)	Fluoreno	145178	0,57	0,56
16)	C1-Fluorenos	251169	0,99	0,97
17)	C2-Fluorenos	0	0,00	N.D.
18)	Bifenila	75404	0,20	0,19
19)	Fenantreno	381131	0,99	0,97
20)	C1-Fenantrenos	399012	1,04	1,02
21)	C2-Fenantrenos	0	0,00	N.D.
22)	C3-Fenantrenos	0	0,00	N.D.
23)	Antraceno	0	0,00	N.D.
24)	Fluorantreno	0	0,00	N.D.
25)	Dibenzotiofeno	121958	0,32	0,31
26)	C1-Dibenzotiofeno	0	0,00	N.D.
27)	C2-Dibenzotiofeno	0	0,00	N.D.
28)	Pireno	0	0,00	N.D.
29)	C1-Pirenos	0	0,00	N.D.
30)	C2-Pirenos	0	0,00	N.D.
31)	Benzo(a)antraceno	0	0,00	N.D.
32)	Criseno	0	0,00	N.D.
33)	C1-Criseno	0	0,00	N.D.
34)	Benzo(b)fluoranteno	0	0,00	N.D.
35)	Benzo(K)fluoranteno	0	0,00	N.D.
36)	Benzo(a)pireno	0	0,00	N.D.
37)	Perileno	0	0,00	N.D.
38)	Indeno(123-CD)pireno	0	0,00	N.D.
39)	Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.
40)	Benzo(ghi)perileno	0	0,00	N.D.
TOTAL HPA PRIORITÁRIOS				18,28 µg/L
TOTAL HPA TOTAIS				41,48 µg/L

Observações:

- 1) N.D.: Não detectado
- 2) *.: Padrão interno
- 3) O composto Terfenil é utilizado como critério de qualidade em nossas metodologias analíticas, servindo, exclusivamente, para determinar a recuperação do padrão interno no processo de análise.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

9. Resultados das Análises de HPA, Análise em branco.

Nome Arquivo MS103876.D
Método Aquisição 8270SPLS
Nome Amostra CQB0491
Volume Amostra 1000 mL

#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (µg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	488509	1,00	51
2)	D10-Ácenafteno*	364319	1,00	64
3)	D10-Fenantreno*	538700	1,00	67
4)	D12-Criseno*	417672	1,00	62
5)	D12-Perileno*	308206	1,00	68
6)	Terfenil	625074	1,00	

Limite de Detecção dos HPAs (µg/L) 0,01

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (µg)	Concentração (µg/L)
7)	Naftaleno	0	0,00	N.D.
8)	1-Metil-naftaleno	0	0,00	N.D.
9)	2-Metil-naftaleno	0	0,00	N.D.
10)	C2-Naftalenos	0	0,00	N.D.
11)	C3-Naftalenos	0	0,00	N.D.
12)	C4-Naftalenos	0	0,00	N.D.
13)	Acenaftileno	0	0,00	N.D.
14)	Acenafteno	0	0,00	N.D.
15)	Fluoreno	0	0,00	N.D.
16)	C1-Fluorenos	0	0,00	N.D.
17)	C2-Fluorenos	0	0,00	N.D.
18)	Bifenila	0	0,00	N.D.
19)	Fenantreno	0	0,00	N.D.
20)	C1-Fenantrenos	0	0,00	N.D.
21)	C2-Fenantrenos	0	0,00	N.D.
22)	C3-Fenantrenos	0	0,00	N.D.
23)	Antraceno	0	0,00	N.D.
24)	Fluorantreno	0	0,00	N.D.
25)	Dibenzotiofeno	0	0,00	N.D.
26)	C1-Dibenzotiofeno	0	0,00	N.D.
27)	C2-Dibenzotiofeno	0	0,00	N.D.
28)	Pireno	0	0,00	N.D.
29)	C1-Pirenos	0	0,00	N.D.
30)	C2-Pirenos	0	0,00	N.D.
31)	Benzo(a)antraceno	0	0,00	N.D.
32)	Criseno	0	0,00	N.D.
33)	C1-Criseno	0	0,00	N.D.
34)	Benzo(b)fluoranteno	0	0,00	N.D.
35)	Benzo(K)fluoranteno	0	0,00	N.D.
36)	Benzo(a)pireno	0	0,00	N.D.
37)	Perileno	0	0,00	N.D.
38)	Indeno(123-CD)pireno	0	0,00	N.D.
39)	Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.
40)	Benzo(ghi)perileno	0	0,00	N.D.

TOTAL HPA PRIORITÁRIOS N.D. µg/L

TOTAL HPA TOTAIS N.D. µg/L

Observações:

- 1) N.D.: Não detectado
- 2) *.: Padrão interno
- 3) O composto Terfenil é utilizado como critério de qualidade em nossas metodologias analíticas, servindo, exclusivamente, para determinar a recuperação do padrão interno no processo de análise.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



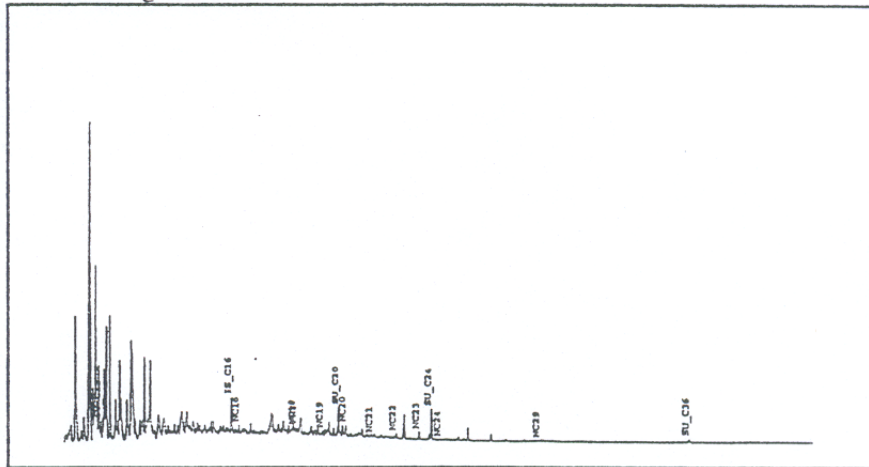
São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

11. Resultados das Análises de TPH, Amostra 4569E003.

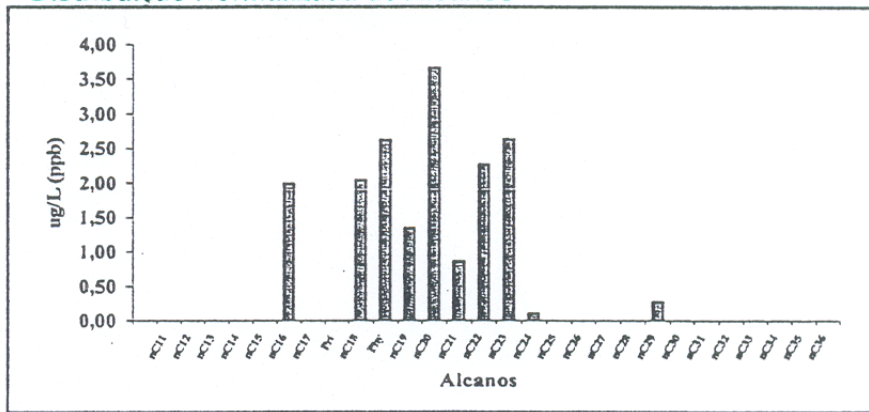
Amostra: 4569E003 Tipo de Amostra: A
 Cliente: PETROBRAS / PDES / AMA Quantidade (mL): 1020,00
 Referência: MA 193/03 / MÉTODO ANDERSON LET 2604 / DATA: 14/04/03 /
 PROJETO: EDUARDO PLATTE (LA)

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	1,99
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	2,04
Phy	2,63
n C19	1,35
n C20	3,66
n C21	0,86
n C22	2,27
n C23	2,63
n C24	0,11
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	0,28
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	0,10
TOTAL	17,80



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU n C20:	82
SU n C24:	84

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos:	15,18	HTP:	1198,24
HRP:	694,24		
UCM:	504,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture

HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo

HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo

SU - Surrogate

IS - Padrão Interno



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rio de Janeiro - RJ
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052
anasol@anasol.com.br



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

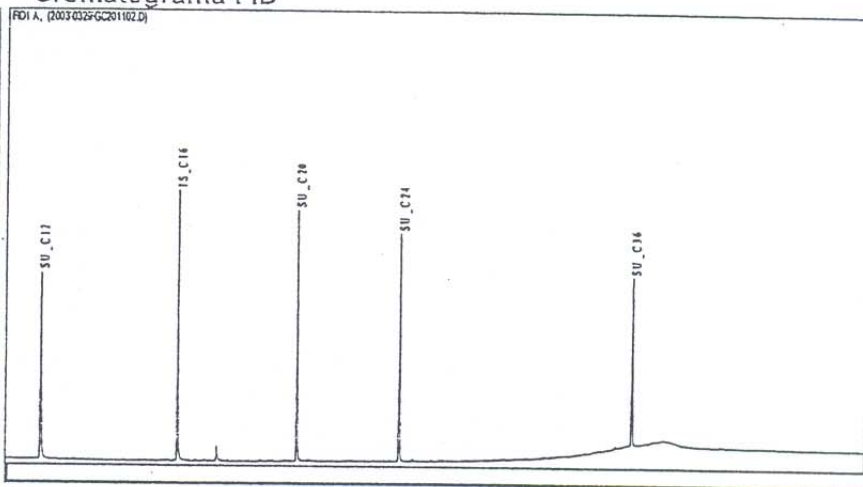
12. Resultados das Análises de TPH, Análise em branco.

Amostra: CQB0455 Tipo de Amostra: A
 Cliente: AS Quantidade (mL): 1000,00
 Referência: BRANCO DE ÁGUA

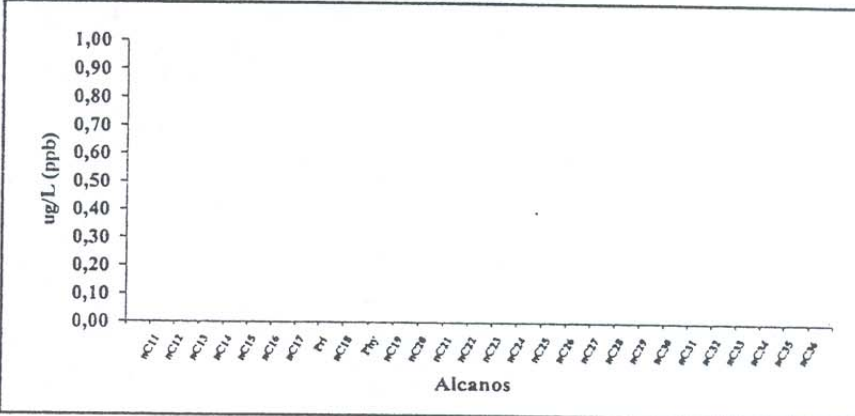
Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.

Limite Detecção: 0,10
TOTAL: N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

Quantidades (ug/L, ppb)

SU n C20: 98
SU n C24: 89

n-Alcanos: N.D. HTP: N.D.
 HRP: N.D.
 UCM: N.D.

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno