



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 HTP

Para

PETROBRAS / PDES / AMA

Data de recepção de amostra: 15/05/2003

Data de emissão do relatório: 30/05/2003



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
anasol@anasol.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.

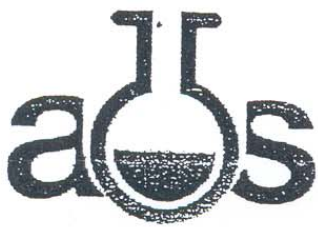
Relatório escrito por Carla Gama Marques

CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD

CRQ 3ª Região 03212398

.....
[Handwritten signature]
.....
[Handwritten signature]



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

Dados da Amostra, # 4790E

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
18.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HTP, AMOSTRA 4790E005.	20
20.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HTP, ANÁLISE EM BRANCO.	22



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
4790E005	MA 231/03 - METODO TARZWEL LET 2604 (LA) / DATA: 08/05/03 . MATRIZ: FSA / PROJETO: EDUARDO PLATTE



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
anasolso@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. Isotherma 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)	HTP (µg/L)
0,01	1,00

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 HTP (µg/L)
		1	1
4790E005	MA 231/03 - METODO TARZWEL LET 2604 (LA) / DATA: 08/05/03 / MATRIZ: FSA / PROJETO: EDUARDO PLATTE	630	25073

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
anasoi@anasoi.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 HPA, Amostra 4790E005.

Nome Arquivo MS104104.D
Método Aquisição 8270SPLS
Nome Amostra 4790E005
Volume Amostra 1030 mL

#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (µg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	187204	1,00	54
2)	D10-Acenafteno*	146559	1,00	71
3)	D10-Fenantreno*	311542	1,00	106
4)	D12-Criseno*	197942	1,00	80
5)	D12-Perileno*	160680	1,00	98
6)	Terfenil	228118	1,00	

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

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (µg)	Concentração (µg/L)
7)	Naftaleno	15926607	63,75	61,90
8)	1-Metil-naftaleno	16828633	67,36	65,40
9)	2-Metil-naftaleno	11910725	47,68	46,29
10)	C2-Naftalenos	33585687	134,44	130,53
11)	C3-Naftalenos	24576122	98,38	95,51
12)	C4-Naftalenos	13249238	53,04	51,49
13)	Acenaftileno	0	0,00	N.D.
14)	Acenafteno	1313900	8,29	8,04
15)	Fluoreno	895242	4,91	4,77
16)	C1-Fluorenos	2476587	13,60	13,20
17)	C2-Fluorenos	3729369	20,47	19,88
18)	Bifenila	338051	1,04	1,01
19)	Fenantreno	4416001	13,59	13,20
20)	C1-Fenantrenos	9271796	28,54	27,71
21)	C2-Fenantrenos	11461527	35,28	34,25
22)	C3-Fenantrenos	10461018	32,20	31,26
23)	Antraceno	0	0,00	N.D.
24)	Fluorantreno	0	0,00	N.D.
25)	Dibenzotiofeno	895618	2,76	2,68
26)	C1-Dibenzotiofeno	931270	2,87	2,78
27)	C2-Dibenzotiofeno	1519136	4,68	4,54
28)	Pireno	430001	1,26	1,23
29)	C1-Pirenos	714832	2,10	2,04
30)	C2-Pirenos	1171876	3,44	3,34
31)	Benzo(a)antraceno	0	0,00	N.D.
32)	Criseno	311906	1,63	1,58
33)	C1-Criseno	1472000	7,68	7,46
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 90,72 µg/L

TOTAL HPA TOTAIS 630,08 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

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

Nome Arquivo MS104060.D
Método Aquisição 8270SPLS
Nome Amostra CQB0502
Volume Amostra 1000 mL

#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (μg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	309602	1,00	53
2)	D10-Acenafteno*	224780	1,00	64
3)	D10-Fenantreno*	335974	1,00	68
4)	D12-Criseno*	343730	1,00	83
5)	D12-Perileno*	265794	1,00	96
6)	Terfenil	383480	1,00	

Limite de Detecção dos HPAs ($\mu\text{g/L}$) 0,01

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (μg)	Concentração ($\mu\text{g/L}$)
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. $\mu\text{g/L}$
TOTAL HPA TOTAIS				N.D. $\mu\text{g/L}$

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



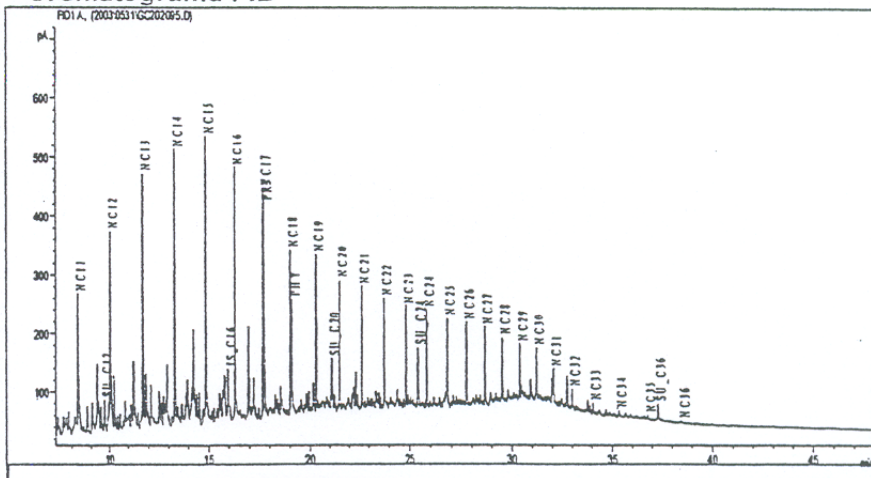
São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
anasolsp@anasolsp.com.br

18. Resultados das Análises de HTP, Amostra 4790E005.

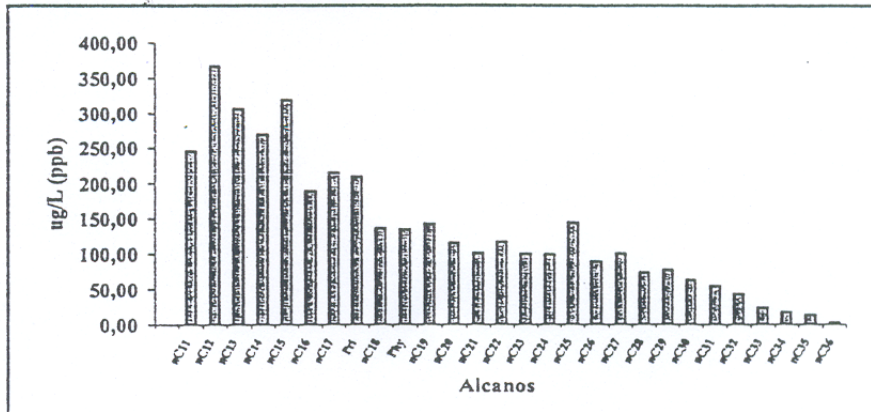
Amostra: 4790E005 Tipo de Amostra: A
 Cliente: PETROBRAS / PDES / AMA Quantidade (mL): 1030,00
 Referência: MA 231/03 - METODO TARZWEL LET 2404 (LA) / DATA: 08/05/03 /
 MATRIZ: FSA / PROJETO: EDUARDO PLATTE

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	245,79
n C12	367,13
n C13	307,00
n C14	269,54
n C15	319,66
n C16	188,81
n C17	215,24
Pri	209,73
n C18	136,42
Phy	134,50
n C19	142,52
n C20	115,66
n C21	101,24
n C22	117,29
n C23	100,29
n C24	99,28
n C25	144,66
n C26	89,66
n C27	100,55
n C28	74,18
n C29	77,32
n C30	63,38
n C31	55,18
n C32	43,33
n C33	23,55
n C34	17,89
n C35	13,98
n C36	2,47



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 1,00
TOTAL 3776,22

Recuperação (%)

SU nC20: 91
SU nC24: 101

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos: 3431,99 HTP: 25073,38
 HRP: 8083,38
 UCM: 16990,00

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

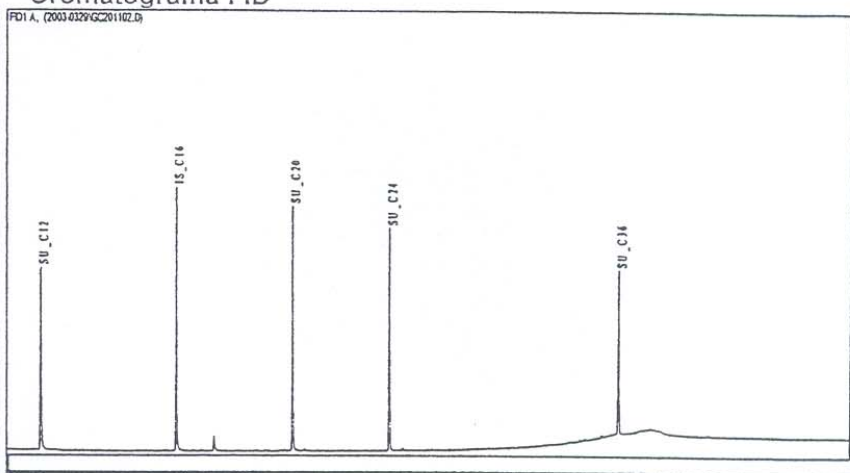
20. Resultados das Análises de HTP, Análise em branco.

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

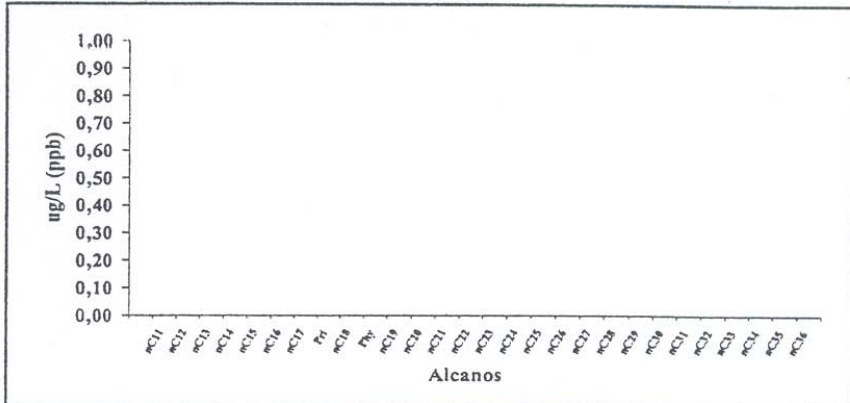
Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

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 (%)

SU n C20:	98
SU n C24:	89

Quantidades (ug/L, ppb)

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