



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 BTEX

Para

PETROBRAS/CENPES

Data de recepção de amostra: 02/04/2003

Data de emissão do relatório: 14/05/2003



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 03212544

.....

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 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, # 4461E

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
7.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPA, AMOSTRA 4461E001.	9
8.	CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DE HPA REFERENTE À AMOSTRA 4461E001.	10
9.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPA, ANÁLISE EM BRANCO.	11
10.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE BTEX, AMOSTRA 4461E001.	12
11.	CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DE BTEX REFERENTE À AMOSTRA 4461E001.	13
12.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE BTEX, 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
4461E001	MA 185/03 / ÓLEO UN-RIO LTE 2604 / MATRIZ: ÓLEO / DATA: 27/03/03 / 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@anasol.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 fenóis; e *purge and trap*-CG/EM para determinação de compostos orgânicos voláteis (BTEX).

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

Todos os dados não tratados estão arquivados indefinitivamente 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

Análise de amostras de óleo: Uma alíquota da amostra, como recebida, foi fortalecida com padrões internos deutérios a concentrações definidas e solubilizada com diclorometano ultra puro. 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.

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.



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

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	
	202	
19	203	70
	244	
	245	
	226	
22,50	228	70
	236	
	240	
	240	

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

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.



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 BTEX (baseada no método 8260B): Uma alíquota da amostra foi transferida para o frasco de purga e fortalecida com tolueno deuterado. Os componentes voláteis foram purgados da solução através de borbulhamento de hélio ultra puro e recolhidos em um *trap* de adsorção. Após esta etapa, o trap foi dessorvido automaticamente para uma câmara resfriada a - 90 °C e injetado em uma coluna DB-624 de 30m diretamente acoplada à fonte de íons de um espectrômetro de massas HP-MSD 5973. A programação de CG é descrita a seguir: Temperatura de injeção: 200 °C. Temperatura inicial da coluna: 37 °C. Isotherma por 1 minuto e taxa de aquecimento de 6 °C/minuto até 100 °C, com isoterma por 5 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)
5,00	51	150
	78	
10,00	91	150
	106	

Tempo (min)	m/z	Tempo de Amostragem (ms)
7,00	91	70
	92	
	98	
	100	

Para cada composto foi monitorado um íon de quantificação e um íon para confirmação da identificação. O tempo de amostragem foi determinado de modo a obter-se uma frequência de aquisição igual ou superior a 3 ciclos por segundo.

5. Limites de Detecção dos métodos analíticos.

A tabela abaixo mostra os limites de detecção dos métodos analíticos aplicados.

HPA (µg/g)	BTEX (mg/g)
0,33	0,1

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.



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 a amostra estão descritos a seguir.

Referência AS	Sua Referência	Teor de HPA (µg/g)	Teor de BTEX (mg/g)
4461E001	MA 185/03 / ÓLEO UN-RIO LTE 2604 / MATRIZ: ÓLEO / DATA: 27/03/03 / PROJETO: EDUARDO PLATTE	7910,27	657,1



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

7. Resultados das Análises de HPA, Amostra 4461E001.

	Nome Arquivo	MS103039.D		
	Método Aquisição	8270SPLS		
	Nome Amostra	4461E001		
	Massa Amostra	0,015 g		
#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (µg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	862820	1,00	73
2)	D10-Acenafteno*	566005	1,00	81
3)	D10-Fenantreno*	687842	1,00	69
4)	D12-Criseno*	832655	1,00	100
5)	D12-Perileno*	594372	1,00	107
6)	Terfenil	772044	1,00	

Limite de Detecção dos HPAs (µg/g) 0,33

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (µg)	Concentração (µg/g)
7)	Naftaleno	5877988	5,11	340,34
8)	1-Metil-naftaleno	9376486	8,14	542,91
9)	2-Metil-naftaleno	6405189	5,56	370,87
10)	C2-Naftalenos	23780843	20,65	1376,94
11)	C3-Naftalenos	19706238	17,12	1141,01
12)	C4-Naftalenos	7879009	6,84	456,20
13)	Acenaftileno	0	0,00	N.D.
14)	Acenafteno	134237	0,22	14,61
15)	Fluoreno	570950	0,81	54,11
16)	C1-Fluorenos	2394416	3,40	226,91
17)	C2-Fluorenos	2641422	3,75	250,32
18)	Bifenila	190248	0,27	17,68
19)	Fenantreno	3438564	4,79	319,60
20)	C1-Fenantrenos	7363305	10,27	684,38
21)	C2-Fenantrenos	8588050	11,97	798,21
22)	C3-Fenantrenos	7543933	10,52	701,17
23)	Antraceno	0	0,00	N.D.
24)	Fluorantreno	0	0,00	N.D.
25)	Dibenzotiofeno	690971	0,96	64,22
26)	C1-Dibenzotiofeno	740082	1,03	68,79
27)	C2-Dibenzotiofeno	1681899	2,34	156,32
28)	Pireno	299612	0,40	26,55
29)	C1-Pirenos	657079	0,87	58,23
30)	C2-Pirenos	966497	1,28	85,65
31)	Benzo(a)antraceno	94808	0,12	8,14
32)	Criseno	328166	0,41	27,13
33)	C1-Criseno	1450870	1,80	119,96
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 790,48 µg/g

TOTAL HPA TOTAIS 7910,27 µg/g

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

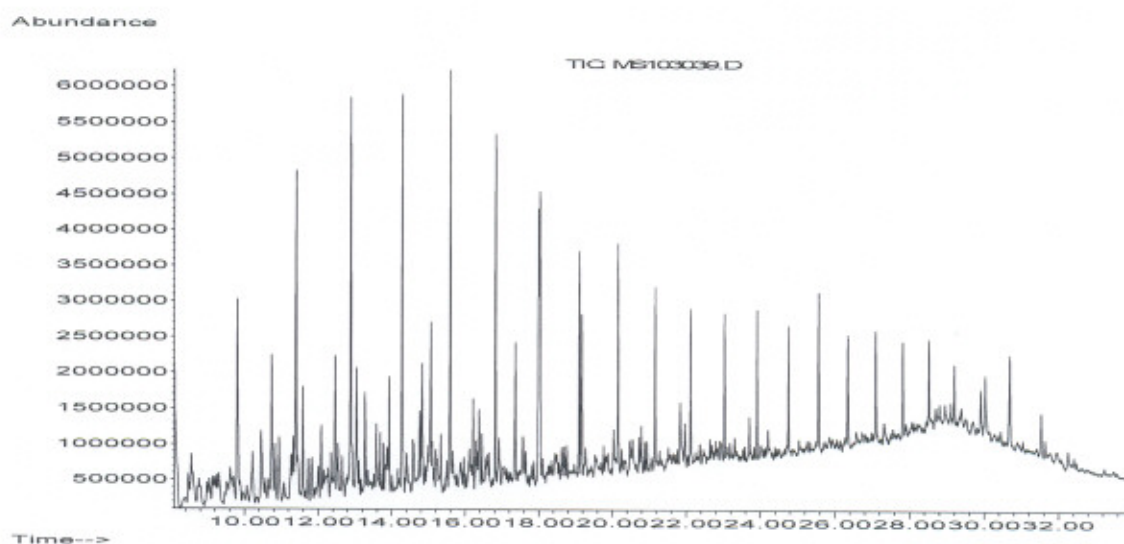
Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

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

8. Cromatograma da análise de HPA referente à amostra 4461E001.





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	MS102750.D		
	Método Aquisição	8270SPLS		
	Nome Amostra	CQB0382		
	Massa Amostra	30 g		
#	Padrões de Análise	Resposta	Massa (μg)	Recuperação (%)
1)	D8-Naftaleno*	394490	1,00	54
2)	D10-Acenafteno*	297079	1,00	68
3)	D10-Fenantreno*	569551	1,00	92
4)	D12-Criseno*	592096	1,00	114
5)	D12-Perileno*	401110	1,00	116
6)	Terfenil	481614	1,00	

Limite de Detecção dos HPAs ($\mu\text{g/g}$) 0,17

#	Compostos Alvos	Resposta	Massa (μg)	Concentração ($\mu\text{g/g}$)
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. $\mu\text{g/g}$

TOTAL HPA TOTAIS N.D. $\mu\text{g/g}$

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

10. Resultados das Análises de BTEX, Amostra 4461E001.

Nome Arquivo: MS301724.D
Método Aquisição: BTEX
Nome Amostra: 4461E001
Massa Amostra: 0,0471 g

#	Padrão de Análise	Resposta	Massa (μg)	Concentração (mg/g)
---	-------------------	----------	-------------------------	---------------------

1)	D8-Tolueno*	2528625	1,00	
----	-------------	---------	------	--

Limite de Detecção (mg/g) 0,1

#	Compostos Alvo	Resposta	Massa (μg)	Concentração (mg/g)
---	----------------	----------	-------------------------	---------------------

2)	Benzeno	8749885	3,04	64,5
3)	Tolueno	40024812	9,86	209,3
4)	Etilbenzeno	18106518	3,57	75,7
5)	m,p-Xilenos	36785508	9,58	203,4
6)	o-Xileno	19044621	4,90	104,0

Total BTEX 657,1 mg/g



Analytical Solutions

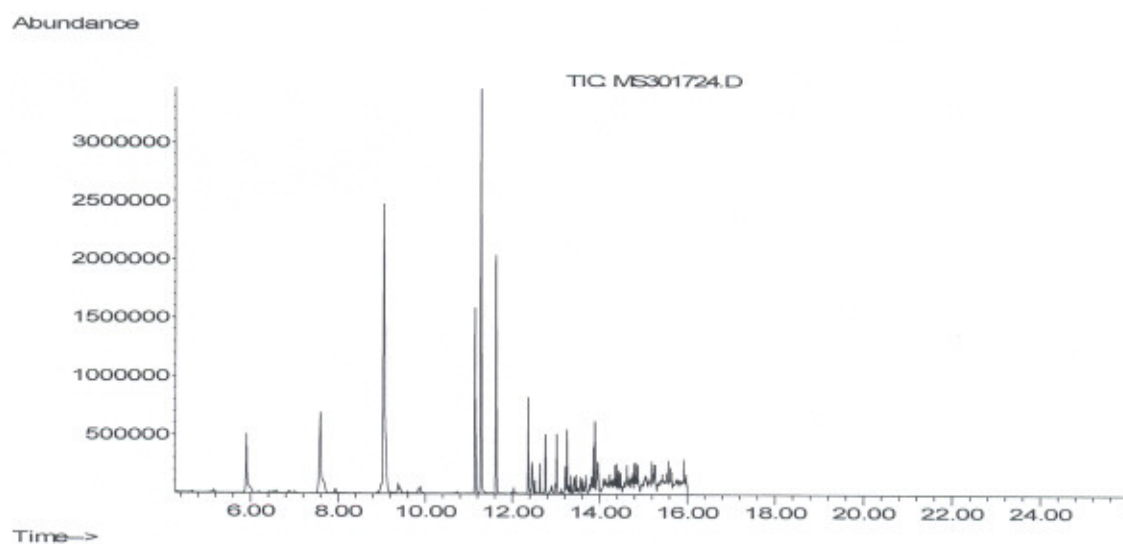
Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

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. Cromatograma da análise de BTEX referente à amostra 4461E001.





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 BTEX, Análise em Branco.

Nome Arquivo: MS301727.D
Método Aquisição: BTEX
Nome Amostra: Branco
Massa Amostra: 1 g

#	Padrão de Análise	Resposta	Massa (μ g)	Concentração (mg/g)
1)	D8-Tolueno*	188924	1,00	

Limite de Detecção (mg/g) 0,1

#	Compostos Alvo	Resposta	Massa (μ g)	Concentração (mg/g)
2)	Benzeno	0	0,00	N.D.
3)	Tolueno	0	0,00	N.D.
4)	Etilbenzeno	0	0,00	N.D.
5)	m,p-Xilenos	0	0,00	N.D.
6)	o-Xileno	0	0,00	N.D.
	Total BTEX			N.D. mg/g