

AVALIAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM DETECTOR POR CAPTURA DE ELÉTRONS

Antonio Luiz Pires Valente*, Eduardo Carasek da Rocha e Glauca Falleiros Pini
Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 28/11/95; aceito em 24/4/96

EVALUATION OF THE OPTIMIZATION OF THE PERFORMANCE OF AN ELECTRON CAPTURE DETECTOR. In this work studies were undertaken to ascertain how the flow of the detector gas into an Electron Capture Detector (ECD) and the temperature of the ECD body act jointly to determine the intensity of the detector signals for hexachlorobenzene. The purpose of this study was to optimize the ECD performance for its application in the analysis of hexachlorobenzene in soil and water samples. In the herein described studies the chemometric data analysis was accomplished with the programs Complete Factorial, Sequential Simplex and Response Surface.

Keywords: optimization; gas chromatography; electron capture detector.

INTRODUÇÃO

A análise de pesticidas a nível de traços é convencionalmente realizada com a técnica de cromatografia gasosa, empregando-se para detecção a espectrometria de massas e detectores cromatográficos seletivos e de alta sensibilidade¹, dentre os quais destaca-se para análise de pesticidas clorados o Detector por Captura de Elétrons, DCE². O DCE é um dispositivo sofisticado, cujas seletividade, sensibilidade e linearidade são determinadas por características de projeto de fabricação (que exceto em aplicações muito especializadas não são alteradas) e parâmetros operacionais controláveis pelo usuário. Entre esses fatores, que são interdependentes para determinar o desempenho do DCE, incluem-se a disposição (geometria) das partes que constituem o detector, a duração dos pulsos de tensão de polarização dos seus eletrodos, o tipo de fonte radioativa (a mais comum é o níquel-63), a temperatura do detector, a pureza e a vazão do gás de operação, ou gás de suporte, a frequência com que ocorrem os pulsos de polarização e, claramente, por ser um detector seletivo, a quantidade e a estrutura química do analito a ser detectado³. Por depender de um conjunto complexo de fatores operacionais o DCE não é um detector de fácil operação e, por isto, é conveniente mantê-lo pronto para análises de amostras repetitivas - o que, em condições de rotina pode significar a detecção e quantificação de um determinado composto em amostras pré-determinadas.

Neste trabalho são apresentados os resultados de um procedimento para otimização do desempenho de um DCE para análise de um pesticida clorado típico, o hexaclorobenzeno, através da variação do sinal do detector (a área cromatográfica) decorrente de ajustes na sua temperatura de operação e na pressão do gás de suporte, que alimenta o DCE oriundo de duas correntes: o da própria coluna cromatográfica (gás de arraste) e de uma linha de gás de complementação (make-up). Para tratamento dos dados experimentais foram utilizados os métodos quimiométricos Planejamento Fatorial⁴, Superfície de Resposta⁴ e Simplex Sequencial Modificado⁵. Os princípios aqui discutidos aplicam-se a quaisquer outros analitos.

EXPERIMENTAL

Numa primeira etapa dos trabalhos foi usada uma solução de hexaclorobenzeno em isoctano, com concentração de 0,624 mgL⁻¹, para estabelecer as condições de pressão e temperatura que otimizariam as áreas cromatográficas originadas pelo DCE. Neste estudo os três métodos quimiométricos foram usados na

ordem: Planejamento Fatorial - Simplex - Superfície de Resposta. Com o Planejamento Fatorial foi estabelecida a tendência de variação do sinal (diretamente ou inversamente proporcional) com as variáveis temperatura e pressão, então, com o Simplex obteve-se uma aproximação dos valores adequados das duas e com o Superfície de Resposta foram definidos os seus valores ótimos. Na segunda etapa foram construídas, para construção de curvas de calibração, sob condições otimizadas e não-otimizadas, soluções do hexaclorobenzeno com concentrações entre 0,2 mgL⁻¹ e 1,2 mgL⁻¹, com as quais avaliou-se como a otimização afeta o desempenho do detector em condições analíticas usuais, isto é, quando as quantidades de composto detectado variam.

Condições cromatográficas

Cromatógrafo gasoso modelo PU-104 (Pye Unicam Ltd, Inglaterra) equipado com um DCE (⁶³Ni). Condicionamento dos sinais cromatográficos com um eletrômetro modelo Pye Wide Range Amplifier (Pye Unicam Ltd). Coleta de dados, conforme especificado no texto, com registrador analógico ou com o programa LECROM⁷ após digitalização. Digitalização com um conversor analógico-digital de 12 bits modelo DACA (IBM Corp., Boca Raton, FL). Análise dos dados digitalizados com o programa ANA5.PAS⁷. O DCE foi adaptado⁶ para uso com colunas capilares de 0,5 mm de diâmetro interno; na adaptação foi incorporada ao DCE uma linha de gás de complementação, assim denominada porque a vazão de N₂ super-seco desta linha soma-se com a sua vazão na coluna cromatográfica para estabelecer a vazão desejada do gás de suporte do detector. Coluna capilar de sílica fundida modelo HP-1 (Hewlett-Packard, USA), 5 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,5 mm e espessura de filme de 2,65 µm, operada isotermicamente a 185°C e com vazão de gás de arraste de 5 ml min⁻¹. Temperatura do injetor, 250°C. Volume injetado 0,1 µL, "on-column". Temperatura do DCE e vazão do gás de complementação variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Planejamento Fatorial e Simplex Sequencial Modificado

No planejamento fatorial foram usados dois níveis (valores) para as variáveis temperatura do detector e pressão do gás de suporte do DCE. Os dois níveis de temperatura, 210°C e 226°C, foram definidos a partir de informações da literatura⁸ e os

níveis de pressão, 15 e 25 psi, foram escolhidos arbitrariamente. Os resultados da aplicação do planejamento fatorial para avaliação de como os sinais do DCE variam com os ajustes da temperatura e da pressão do gás suporte são interpretados a partir dos dados da tabela 1, que são os valores do Efeito Principal da Temperatura (EP_t), do Efeito Principal da Pressão de gás suporte (EP_p), a estimativa do Efeito de Interação (EI) entre as variáveis e os seus Erros Padrão e parâmetros resultantes da aplicação do teste-t, com 95% de confiabilidade.

Tabela 1. Resultados do estudo Fatorial Completo 2² para estimar a influência da temperatura e da pressão de gás make-up sobre a sensibilidade do detector.

efeito	estimativa	erros padrão	teste-t (95%)
EP _t	58,6	2,9	8,2
EP _p	-115,5	2,9	8,2
EI	-35,6	2,9	8,2

Nesta interpretação, valores positivos de EP_t e de EP_p significam que a sensibilidade do DCE aumenta quando aumentam os valores das correspondentes variáveis, vice-versa para valores negativos, e nenhuma correlação entre a sensibilidade e a variável quando o valor desta é nulo. Quanto ao EI, um valor não nulo significa que temperatura e pressão não são independentes. Como os valores do Erro Padrão e do parâmetro t mostrados na tabela 1 são inferiores, em módulo, aos valores de EP_t, EP_p e EI, conclui-se que as variáveis estudadas influenciam o sinal do DCE. Por outro lado, os valores de EP_t e de EP_p evidenciam que a sensibilidade varia de forma diretamente proporcional com a temperatura e inversamente proporcional com a pressão do gás suporte. Tais observações sugeriram que possivelmente os resultados poderiam ser melhorados trabalhando-se com a temperatura acima de 210°C e a pressão abaixo de 25 psi. Por isto, 225°C e 15 psi foram escolhidos como os valores preliminares para utilização no Simplex Sequencial Modificado. A aplicação do Simplex resultou em valores ótimos de temperatura e pressão de 253°C e 4,0 psi; contudo, como pelas características do Simplex estes valores podem corresponder a simplesmente um ótimo local⁹, eles não foram tomados como a resposta final, mas como ponto de partida para definir o entorno de valores de temperatura e pressão para aplicação do método de Superfície de Resposta.

Metodologia de Superfície de Resposta

Na metodologia de Superfície de Resposta busca-se uma função, que é a equação de uma superfície que correlaciona a resposta em estudo (o sinal do DCE) com as variáveis que a determinam. Como no presente caso o que interessa são os sinais positivos do detector, os valores das variáveis temperatura e pressão que **maximizam** a função são os que levam à otimização. Esta metodologia foi aplicada, como mostrado na tabela 2, a um conjunto de nove ensaios experimentais. Estes ensaios foram definidos operando-se com as duas variáveis em três níveis, sendo o superior, notado como (+1), de 258°C e 5,0 psi, o médio (0) de 253°C e 4,0 psi e inferior (-1) de 248°C e 3,0 psi; a resposta de cada ensaio é a área média de triplicatas dos picos cromatográficos. Com os dados desta tabela foi definida a equação 1, que estabelece o valor do sinal do DCE para os pares, X₁ e X₂, de temperatura e pressão.

$$Y = 405,4 + 16,9 X_1 + 22,4 X_2 - 2,1 X_1 X_1 - 4,7 X_1 X_2 \quad (1)$$

Esta equação é otimizada para os valores de temperatura e pressão de 265°C e 3,6 psi. Estes valores ótimos das duas

Tabela 2. Planejamento de Superfície de Resposta para Hexaclorobenzeno.

Condições Experimentais			
temperatura (°C) (valor escalonado) ^a	pressão (psi) (valor escalonado) ^a	área média ^b (cm ²)	desvio padrão
248 (-1)	3,0 (-1)	252	1
253 (0)	3,0 (-1)	377	4
258 (+1)	3,0 (-1)	415	1
258 (+1)	4,0 (0)	403	5
253 (0)	4,0 (0)	403	3
248 (-1)	4,0 (0)	408	2
248 (-1)	5,0 (+1)	398	1
253 (0)	5,0 (+1)	438	1
258 (+1)	5,0 (+1)	442	0

a: Escalonamento: $X_1 = \frac{T - 253}{10}$ e $X_2 = \frac{P - 4,0}{1,0}$

b: As áreas apresentadas nesta tabela foram calculadas por triangulação manual em cromatogramas obtidos com registrador analógico.

variáveis são similares aos obtidos com o Simplex Sequencial Modificado, o que indica coerência entre os dois métodos.

Avaliação da otimização da sensibilidade do DCE

A avaliação da consistência dos resultados do trabalho de otimização da sensibilidade do DCE para hexaclorobenzeno, feita pela comparação das curvas de calibração "otimizada" e "não-otimizada" (Figura 1) é baseada nos dados da tabela 3. A

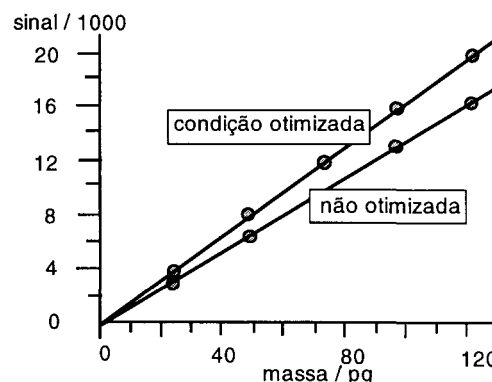


Figura 1. Curvas de calibração para hexaclorobenzeno sob condições otimizadas e não otimizadas.

inspeção destes dados mostra que a curva obtida sob condições otimizadas é a que tem o maior coeficiente angular e o coeficiente linear que mais se aproxima de zero. O aumento do coeficiente angular, que é o Fator de Resposta (FR) do detector, representada na tabela 3 pelo **ganho de FR(%) = 16,8** confirma que sob condições otimizadas o detector é realmente mais sensível. Por outro lado, a otimização também causou uma melhora relativa de **783 %** no coeficiente linear, porque ele passa de -1610,4 para -182,3 unidades de área. A otimização do coeficiente linear tem grande importância experimentalmente porque, sem ela o valor do coeficiente linear não otimizado (que representa substancial fração do menor pico - cerca de 3000 unidades de área, Figura 1) poderia ser atribuído a erros sistemáticos, como problemas eletrônicos ou inadequação do algoritmo computacional de cálculo de áreas dos picos, levando a um trabalho desnecessário de localizar as fontes de tais erros.

Tabela 3. Resultado da comparação entre as regressões das curvas de calibração ^a realizadas em condições experimentais otimizadas e não otimizadas.

Condições não Otimizadas ^(b)	
coeficientes	
angular (FR)	1342,5
linear	-1610,4
correlação	0,9999
Condições Otimizadas por Superfície de Resposta	
coeficientes	
angular (FR)	1612,9
linear	-182,3
correlação	0,9997
ganho de FR (%)	16,8
melhora do coeficiente linear (%) ^(b)	88,7

a - As áreas usadas para calcular os parâmetros desta tabela correspondem a dados digitalizados (coletados por microcomputador após conversão análogico-digital); b - temperatura do detector = 225°C, pressão de gás make-up = 8 psi; b - tendência de passar pela origem dos eixos.

CONCLUSÕES

O trabalho de otimização do desempenho do DCE em função de parâmetros operacionais por meio de métodos quimio-métricos resulta em considerável melhoria da análise cromatográfica, pois ela se reflete positivamente tanto em aumento da sensibilidade do detector quanto na atenuação dos erros sistemáticos que afastam a curva de calibração da origem dos eixos. Estes dois resultados são importantes, o primeiro por contribuir com a desejada seletividade do DCE para o analito

de interesse, e o segundo porque evita trabalhos analíticos adicionais de busca das causas de coeficientes lineares excessivamente positivos ou negativos. Portanto, o emprego de tempo de trabalho experimental para a otimização é amplamente justificado - uma consideração que é particularmente relevante para o uso em processos analíticos de controle diário e repetitivo, nos quais a definição de parâmetros operacionais é de extrema importância para garantir a repetibilidade de resultados. Quanto à forma de realizar a otimização, o uso dos programas de Planejamento Fatorial, Simplex Sequencial Modificado e Superfície de Resposta constitui-se numa metodologia de aplicação geral para qualquer analito, porque possibilita uma convergência satisfatória para a otimização, já que os resultados finais refletem, inclusive, os efeitos de interação entre a temperatura e pressão e suas consequências sobre o desempenho do detector.

REFERÊNCIAS

1. Mansuor, M.; Dean, T. A.; Udsema, J. W.; Polle, C. F.; *Anal. Chem.* **1989**, *37*, 83.
2. Perry, J. A.; *Recent Advances in Gas Chromatography*; Marcel Dekker Inc.; New York, 1971
3. Rotocki, P.; Drozdowicz, B.; *J. Chromatography* **1988**, *446*, 329.
4. Box, G. P. G.; Hunter, W. G.; Hunter, J.S.; *Statistic for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*; John Wiley; New York, 1978.
5. Burton, K. W. C.; Nickless, G.; *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* **1987**, *1*, 135.
6. Rocha, E. C.; Dissertação de Mestrado; UNICAMP, Campinas, 1994.
7. Augusto, F.; Dissertação de Mestrado; UNICAMP, Campinas, 1990.
8. Gosselin, C.; Martin, G. B.; Boudreau, A.; *J. Chromatography* **1974**, *90*, 113.
9. Frank, I. E.; Kowalsky, B. R.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 232R.