

A questão a seguir é do concurso público para Perito Criminal da Polícia Federal 2002)

39. A exposição a pesticidas tem levado a um incremento no número de casos de intoxicação que, muitas vezes, não são bem diagnosticados ou mesmo bem documentados. Além disso, a dose letal aguda em humanos para muitos pesticidas ainda é desconhecida. Em muitos casos de suicídio, vários pesticidas e xenobióticos estão associados, o que torna o diagnóstico um grande desafio. A grande maioria dos pesticidas é derivada de compostos do tipo organofosfatos ou organoclorados. Na maioria dos métodos para a determinação desses compostos e de seus metabólitos em amostras de soro e urina de humanos, emprega-se HPLC-UV, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), entre outros. A tabela seguinte apresenta dados relativos a alguns pesticidas, obtidos por espectrometria de massas.

pesticida	íon selecionado para quantificação (m/z)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	linearidade (µg/L)
azinphos-etil	132	5	10	10-1.000
bromophos-metil	331	5	10	10-1.000
cloropirifos-etil	197	5	10	10-1.000
dimetoato	125	5	10	10-1.000
etion	231	5	10	10-1.000
fention	278	5	10	10-1.000

A partir dos dados acima, julgue (V) ou (F) os itens que se seguem.

1. Para se realizar a análise de uma mistura de pesticidas presentes em amostras de soro humano por GC-MS, pode-se injetar diretamente a amostra no cromatógrafo, sem necessidade de uma separação prévia. (F - **necessário separar os constituintes não voláteis como as proteínas**)
2. A coluna referente ao termo LOD (LD) apresenta os valores de limite de detecção, que pode ser definido como o menor valor de concentração detectável. (F - **menor valor detectável em um nível conhecido confiável**)
3. A coluna referente ao termo LOQ (LQ) apresenta os valores de limite de quantificação, que pode ser definido como a menor concentração para a qual uma medida quantitativa pode ser feita e define o limite inferior da faixa de linearidade. (V)
4. O termo HPLC-UV diz respeito à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectroscopia de absorção no ultravioleta. (V)
5. Na espectrometria de massas, as espécies são separadas pela diferença de massa que apresentam. (F - **separadas pela diferença de massa/carga**)

As questões a seguir são do Concurso público para Perito Legista da Polícia Civil

78 - A cromatografia gasosa é uma técnica de separação que desde os anos 70 vem sendo cada vez mais utilizada na área da toxicologia forense. Entretanto, como toda técnica, ela tem limitações quanto ao seu emprego na fase de triagem. A princípio, para ser passível de análise por cromatografia gasosa, uma substância precisa:

- (A) se degradar nas temperaturas do injetor;
- (B) se volatilizar nas temperaturas operacionais;
- (C) não conter nitrogênio na estrutura química;
- (D) não interagir com a fase estacionária;
- (E) ser volátil e estável à temperatura ambiente.

79 - A cromatografia líquida de alta eficiência é uma das técnicas empregadas nas análises toxicológicas. Indique a alternativa que **NÃO** se apresenta como vantagem na aquisição desse equipamento:

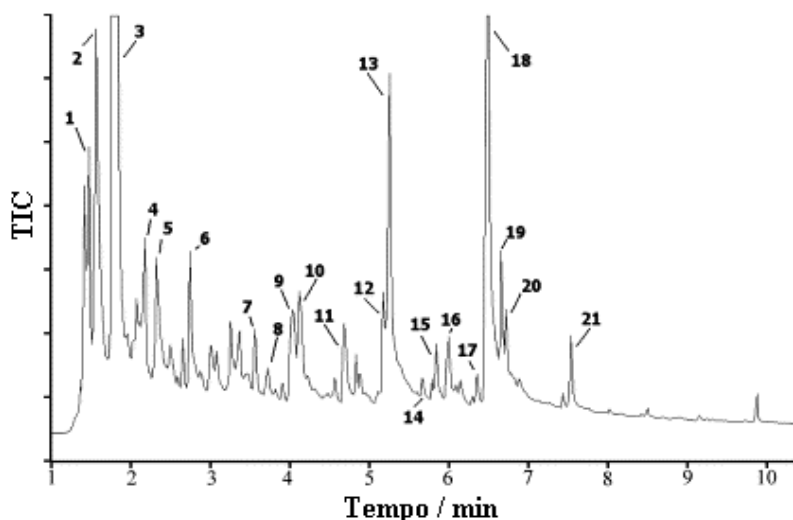
- (A) a boa sensibilidade;
- (B) a versatilidade;
- (C) a alta resolução;
- (D) os resultados qualitativos;
- (E) o baixo custo de aquisição do equipamento.

80 - A análise qualitativa de uma substância por cromatografia em camada delgada, realiza-se através do seu R_f (razão entre a distância percorrida pela substância e a distância percorrida pela frente da fase móvel). Esse parâmetro está relacionado com outro parâmetro nas cromatografias líquida e gasosa que é:

- (A) a altura do pico;
- (B) o tempo de retenção;
- (C) a razão entre área da substância e área do padrão interno;
- (D) a velocidade linear do gás de arraste;
- (E) a relação sinal/ruído.

As questões a seguir são do Concurso público para Tecnologista do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Para as questões de 90 a 103, considere o cromatograma e o texto a seguir.



Pesquisadores da Universidade de Campinas (UNICAMP) estudaram as substâncias responsáveis pelo aroma do suco de cupuaçu usando a técnica de cromatografia gasosa (CG) com detecção por espectrometria de massa (EM) do tipo aprisionamento de íons (ion trap). O resultado é mostrado na figura acima. Considerando essas informações e sabendo que entre os principais componentes encontrados nesse aroma destacam-se o 3-metilbutanal (pico 3) e a tetrametilpirazina (pico 18), julgue (V) ou (F) os itens a seguir.

90. Nas condições dessa corrida cromatográfica, o tempo de retenção da tetrametilpirazina é maior que o do 3-metilbutanal. (V)

91. O 3-metilbutanal interage mais com a coluna cromatográfica utilizada que a tetrametilpirazina. (F - ele interage menos, por isso sai primeiro)

92. A largura do pico cromatográfico 3, na linha de base, é inferior à do pico 2. (F - o pico 3 está saturado e está deslocando a linha base dos picos 1, 2, 4 e 5)

93. A resolução existente entre os picos 9 e 10 é superior àquela existente entre os picos 15 e 16. (F - os picos 15 e 16 estão mais bem separados)

94. A técnica utilizada nesse caso permite fazer gradiente de temperatura. (V)

95. Um aumento da eficiência dessa coluna cromatográfica poderia aumentar a resolução de alguns picos. (V)

96. O tempo de retenção ajustado é a diferença entre o tempo de retenção do soluto e o tempo de retenção da frente de solvente. (V)

100. O espectrômetro de massa utilizado como detector pode ser substituído por um detector de absorção no ultravioleta sem prejuízo da sensibilidade do método analítico. (F - Não existe detector UV para CG)

101. Se o espectrômetro de massa utilizado for substituído por um detector de fluorescência, os tempos de retenção dos diversos componentes mudarão. (F - **Não existe detector de fluorescência para CG**)

102. Uma das vantagens em se substituir o espectrômetro de massa por um detector de absorção no ultravioleta é que esse último, ao contrário do primeiro, permite identificar as substâncias eluentes, em vez de simplesmente quantificá-las. (F - **Não existe detector UV para CG**)

103. Em trabalhos quantitativos, pressupondo-se um detector confiável, o uso de um padrão interno corrigiria possíveis variabilidades do volume de injeção. (V)

No que se refere à cromatografia em fase líquida, julgue os itens subsequentes.

106. Nos detectores espectroscópicos, a absorvância é logaritmicamente proporcional ao comprimento da célula de detecção. (F - **é diretamente proporcional**)

107. Nos cromatógrafos líquidos de alta eficiência, o solvente é injetado sob alta pressão. (V)

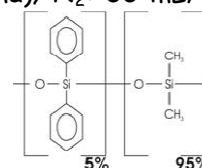
108. Na cromatografia líquida de fase reversa, o analito mais polar elui depois do analito menos polar. (F - **a FE é apolar, primeiramente os mais polares eluem**)

109. Dois problemas tendem a encurtar a vida de uma coluna analítica. Primeiro, solutos que se ligam irreversivelmente à fase estacionária podem degradar o desempenho da coluna e diminuir a fase estacionária disponível. Segundo, materiais particulados injetados com a amostra podem entupir a coluna analítica. Para minimizar esses problemas, pode-se usar uma pré-coluna (guard column), posicionada antes da coluna analítica. Normalmente, essas pré-colunas contêm o mesmo material particulado empacotado e a mesma fase estacionária da coluna analítica, mas são significativamente menores e mais baratas. (V)

110. Na eluição isocrática, a composição da fase móvel permanece constante ao longo de toda a separação. (V)

As questões a seguir são da disciplina QUI624

1) Os dados da tabela 1 e as figuras 1 e 2 correspondem à análise de Álcool Benzílico, em um medicamento de uso veterinário, por cromatografia em fase gasosa. As condições cromatográficas foram as seguintes: **Coluna:** Tipo: SE54 - 30m (fase líquida de metil silicone com 5% fenil, estrutura mostrada abaixo); Programação de temperatura: **Padrões:** isotérmica a 80° C por 1 min; rampa de 10° C/min até 120° C; **Amostra:** isotérmica a 80° C 1 min; rampa de 10° C/min até 120° C; rampa de 20° C/min até 250° C; **Injetor:** 250°C; **Detector:** DIC - Temperatura: 250° C; **Gases:** H₂ 30 mL/min; ar sintético: 300 mL/min (chama); N₂: 30 mL/min (*make up* - gás complementar); **Fase móvel:** H₂ 2 mL/min.



O procedimento de análise consistiu em injetar 1 μ L dos padrões e o mesmo volume da amostra previamente diluída 20 vezes em tetrahidrofurano (THF).

Tabela 1: Dados obtidos a partir dos cromatogramas gerados pela injeção de 1 μ L dos padrões e da amostra de medicamento conforme condições e procedimento descritos anteriormente.

Concentração de Álcool benzílico (% v/v)	Área do pico
0,010	258590
0,020	627792
0,030	1038371
0,040	1453202
0,050	1793101
Amostra	857711

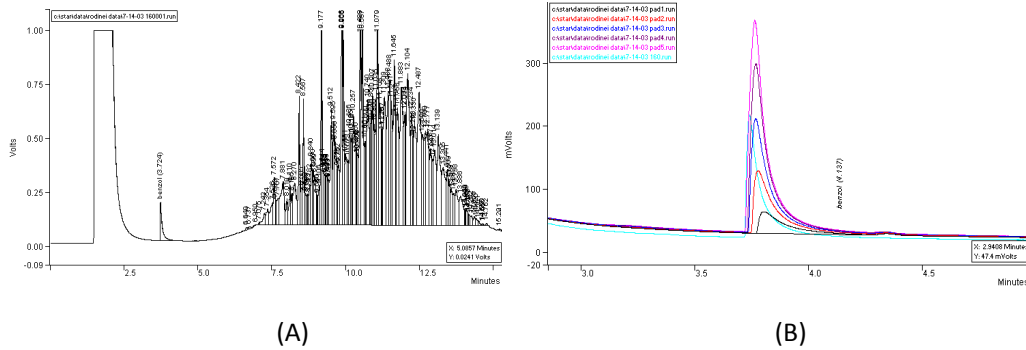


Figura 1: Cromatogramas obtidos a partir da injeção de 1 μ L dos padrões e da amostra de medicamento conforme descrito anteriormente: (A) completo e (B) ampliado na região da banda do álcool benzílico.

De acordo com as informações acima, pede-se:

- a) Determine a concentração de álcool benzílico no medicamento (% v/v).

Resposta: 0,51% (v/v)

- b) A temperatura de ebulição do THF é 66 $^{\circ}$ C e do álcool benzílico é 205 $^{\circ}$ C. Isto significa que a substância que tem um tempo de retenção 9,177 min tem uma temperatura de ebulição maior que 205 $^{\circ}$ C? Justifique.

Resposta: Não necessariamente, pois tem que levar em consideração a polaridade da FE e sua interação com as substâncias. Como a FE é apolar, as substâncias mais polares saem em primeiro lugar e evidentemente as mais voláteis destas na frente. Neste caso, a substância com tempo de retenção 9,177 min poderia ser uma substância apolar que tenha interagido mais fortemente com a fase estacionária que o álcool benzílico que apresenta um certo grau de polaridade.

- c) A concentração calculada pela altura do pico fornece o resultado de 0,63% (v/v) de álcool benzílico. Qual a diferença com o valor calculado pela área e qual a razão de ter dado um valor diferente?

Resposta: O valor da concentração calculado pela altura é 23% maior que o valor calculado pela área. A diferença reside no fato do pico ser assimétrico, o que não corresponde adequadamente com a quantidade de analito que passa pelo detector.

2) O benzeno (C_6H_6), devido à sua toxicidade, é um co-produto indesejável na etapa de fermentação alcoólica para produção de bebidas. A tabela abaixo mostra os resultados obtidos na determinação quantitativa de benzeno em bagaceira por cromatografia gasosa utilizando uma **fase estacionária apolar**. As soluções padrões foram preparadas a partir de alíquotas de um padrão 2,00 % (v/v) de benzeno. O volume de solução injetado para cada uma das medidas foi igual a 2 μ L.

Balão (10,00 mL)	Volume do Padrão (mL)	Área média sob o pico
1	0,25	569
2	0,50	1131
3	1,00	2256
4	1,50	3399
5	2,00	4515

100,0 mL de uma amostra de aguardente foram diluídos num balão de 250,0 mL (amostra original com cerca de 40% de etanol). Foram feitas três injeções diretamente num cromatógrafo e obtidos os seguintes valores de área sob o pico: 1712, 1734 e 1728. Dado: $d_{\text{benzeno}} = 0,879$ g/mL.

- a) Determinar a concentração de benzeno na amostra em % (v/v) e em mg L⁻¹. Verifique também se a amostra está própria para consumo, sabendo que o limite de tolerância máxima permitido por legislação é de 0,15 mL de benzeno/100 mL de etanol anidro.

Resposta: $y = 11290x + 3,1768$ ($R^2 = 1$) $\rightarrow [Bz]_{\text{dil}} = 0,152\% \rightarrow [Bz] = 0,381\% = 3340$ mg/L na solução etanólica 40% $\rightarrow [Bz] = 0,953$ mL de benzeno em 100 mL de etanol anidro e portanto superior ao valor permitido pela legislação.

- b) Num cromatograma dessa amostra, qual componente deve apresentar menor tempo de retenção: benzeno ou isopropanol? Os pontos de ebulição são semelhantes (80,1 e 82,3 °C, respectivamente), não proporcionando a separação por causa desta propriedade? Explique.

Resposta: Sendo a fase apolar, a substância mais apolar interage mais com a fase estacionária, saindo posteriormente à substância de maior polaridade. Assim o isopropanol apresentará um tempo de retenção menor.