



Selma Cunha Mello

**Fosforimetria em temperatura ambiente em substrato de
celulose para a determinação de 2 metil indol e 7 metil
indol: desenvolvimento de método, validação e avaliação
crítica da aplicabilidade da técnica**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Ricardo Queiroz Aucélio

Rio de Janeiro
Março de 2008



Selma Cunha Mello

**Fosforimetria em temperatura ambiente em substrato de
celulose para a determinação de 2 metil indol e 7 metil
indol: desenvolvimento de método, validação e avaliação
crítica da aplicabilidade da técnica**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora
abaixo assinada.

Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Alessandra Rangel Cassella

Gerencia de Química – CENPES - PETROBRAS

Maria Luiza Bragança Tristão

Gerencia de Química – CENPES - PETROBRAS

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química – PUC-Rio

José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pesquisa e Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de março de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Selma Cunha Mello

Graduada em Química Industrial pela Faculdade Reunidas Nuno Lisboa (1990). Atua na gerência de química do centro de Pesquisa da Petrobras (Cenpes) há 23 anos coordenando os laboratórios de análise térmica e elementar. Atuou também na certificação de ensaios junto ao INMETRO.

Ficha Catalográfica

Mello, Selma Cunha

Fosforimetria em temperatura ambiente em substrato de celulose para a determinação de 2 metil indol e 7 metil indol: desenvolvimento de método, validação e avaliação crítica da aplicabilidade da técnica / Selma Cunha Mello ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio. – 2008.

160 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Fosforimetria em

CDD: 540

Acima de tudo, a Deus,
que me proporcionou mais uma conquista.

Aos meus pais, Adhemar e Maria das Dores,
pelo esforço incansável com minha formação e crescimento.

E, em especial,

Ao meu marido Tomaz,
pela paciência e companheirismo.

E aos meus filhos, Mateus e Caio,
motivos maiores da minha vida.

"Tentar é arriscar-se ao fracasso.
Mas os riscos têm que ser corridos,
pois o maior perigo na vida
é não arriscar nada."

(Leo Buscaglia)

Agradecimentos

Ao professor Ricardo Queiroz Aucélio, pela orientação, apoio, incentivo, colaboração e confiança.

A Alessandra Licursi pela co-orientação não oficial, mas efetiva.

A todos do LEEA, em especial a Sonia Gomes Bezerra, pelo companheirismo e apoio.

A todos os professores do Departamento de Química da PUC-Rio, os quais contribuíram para o aumento do meu conhecimento.

A Petrobras/ CENPES/ Gerência de Química, em especial a Maria Cristina Espinheira Saba, por acreditar neste projeto e a Alessandra Rangel Cassela pelo apoio e a compreensão.

A Maria Barbosa Dunlop, a quem eu devo a maior parte do meu crescimento profissional, o meu respeito e admiração.

As minhas amigas Ana Cristina Bernardo e Gisele Birman Tonietto.

Aos integrantes da banca examinadora.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

À PUC-Rio pela organização e qualidade do curso oferecido.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Resumo

Mello, Selma Cunha; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Fosforimetria em temperatura ambiente em substrato de celulose para a determinação de 2 metil indol e 7 metil indol: desenvolvimento de método, validação e avaliação crítica da aplicabilidade da técnica.** Rio de Janeiro, 2008. 160p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho, a fosforimetria em temperatura ambiente em substrato de celulose foi avaliada como técnica analítica para a determinação de dois derivados do indol (2 metil indol e 7 metil indol). As características fosforescentes dos dois analitos foram estudadas de modo univariado em função de diversos parâmetros experimentais como a taxa de decaimento do sinal fosforescente; tipo e quantidade de sal de átomo pesado indutor de fosforescência; quantidade de surfactante modificador de superfície da celulose e influência da concentração hidrogeniônica da solução de analito. Uma vez definidos os fatores relevantes, planejamentos fatoriais do tipo composto central foram realizados com o intuito de obter superfícies de resposta que apontassem possíveis interações entre os fatores e ajudassem na escolha da melhor condição experimental. As melhores condições para o 2 metil indol foram obtidas com soluções carreadoras de etanol/água no seu pH original e em substratos contendo TINO_3/SDS ou KI. Condições similares foram obtidas para o 7 metil indol. Para cada uma das condições selecionadas, foram realizados estudos para avaliação dos parâmetros de desempenho que incluíram: seletividade, linearidade da faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão, robustez e cálculo de incerteza de medição do sinal fosforescente em substrato sólido. Em todos os casos estudados, a resposta analítica apresentou comportamento linear em função da massa depositada no substrato ($R^2 > 0,99$). Os limites de detecção (média dos valores de branco + $3s_b$) e de quantificação (média dos valores de branco + $10s_b$) ficaram na ordem de 10^{-5} de mol L^{-1} (na ordem de dezenas de ng em termos absolutos). A repetitividade do método apresentou valores entre 15 e 23 % sendo a principal componente da incerteza de medição de sinal fosforescente. Este valor foi calculado seguindo o procedimento indicado pelo ISO GUM, ficando entre 22 a

35% (incerteza combinada) dependendo da condição experimental e do analito usado no processo de cálculo. A seletividade foi avaliada por meio da comparação das características espectrais de quatro indóis (indol, 2 metil indol, 3 metil indol e 7 metil indol) e entre compostos nitrogenados de diferentes famílias (quinolina, 7,8 benzoquinolina e acridina). Os resultados mostraram que não é possível discriminar os compostos indólicos. Entretanto é possível obter seletividade para compostos nitrogenados de diferentes famílias.

Palavras-chave

Fosforimetria em temperatura ambiente; 2 Metil Indol; 7 Metil Indol; Efeito externo do átomo pesado; Substrato de celulose; Validação; Incerteza da medição.

Abstract

Mello, Selma Cunha; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Cellulose substrate room-temperature phosphorimetry for the determination of 2 methyl indol e 7 methyl indol: Method development, validation and critical evaluation of the applicability of the technique.** Rio de Janeiro, 2008. 160p. MSc Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, room-temperature phosphorimetry using cellulose substrates was evaluated as analytical technique for the determination of two indol derivatives (2 methyl indol and 7 methyl indol). The phosphorescence from both analytes were studied in a univariad way in function of several experimental parameters such as the phosphorescence decay rate; type and quantity of phosphorescence inducer (heavy atom salt); amount of surfactant used as cellulose surface modifier and the influence of the hidrogenionic concentration of the analyte carrier solution. Once defined the relevant factors, central composite designs were performed in order to obtain response surfaces that pointed out possible interactions among factors and lead to the best experimental conditions. For 2 methyl indol, the best conditions were achieved by using ethanol/water analyte carrier solution at its original pH, and substrates containing TINO₃/SDS or KI. Simillar conditions were found for 7 methyl indol. For each of the selected conditions, studies were performed aiming to find the analytical figures of merit which included: selectivity, linearity of the working range, limit of detection, limit of quantification, accuracy, precision, robustness and the uncertainty of the phosphorescence measurement from the solid substrate. In all cases, the linear response presented a linear behavior in function of the mass of the analytes placed on the substrate ($R^2 > 0,99$). Limits of detection (blank signals average + $3s_b$) and limits of quantification (blank signals average + $10s_b$) were in the mol L⁻¹ range (absolut values of tenths of ng). The repeatability of the method presented values between 15 and 23%, being the main components of the phosphorescence measurement, which were calculated based on the procedure indicated in the ISO GUM. The uncertainty value was between 22 and 35%

(combined uncertainty) depending on the experimental condition and on the analyte used in the calculation process. The selectivity towards other indols (indol and 7 methyl indol) and other classes of nitrogenated polycyclic aromatic compounds was evaluated by comparing phosphorescence characteristics from these substances. While no discrimination was possible for the indols, selectivity in the determination of 2 methyl indol and 7 methyl indol in the presence of acridine, 7,8 benzoquinoline and quinoline) was found.

Key-words

Room-temperature phosphorimetry; 2 Methyl Indol; 7 Methyl Indol; Heavy atom external effect, Cellulose substrate; Validation; Measurement uncertainty.

Sumário

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Introdução | 20 |
| 1.1. Os compostos nitrogenados e os derivados de petróleo | 20 |
| 1.2. Objetivo | 25 |
| 2 Fosforescência | 26 |
| 2.1. Fosforimetria de varredura sincronizada | 30 |
| 2.2. Fosforimetria na temperatura ambiente | 31 |
| 3 Materiais e Métodos | 35 |
| 3.1. Reagentes, Materiais e soluções | 35 |
| 3.1.1. Reagentes, Materiais | 35 |
| 3.1.2. Soluções | 37 |
| 3.2. Instrumentação | 37 |
| 3.2.1. Sistema de lavagem dos papéis | 37 |
| 3.2.2. Reator fotoquímico | 38 |
| 3.2.3. Espectrômetro de luminescência | 39 |
| 3.2.4. Outros equipamentos auxiliares | 41 |
| 3.3. Procedimentos | 42 |
| 3.3.1. Procedimentos gerais | 42 |
| 3.3.2. Procedimento de preparação de substrato de celulose de baixo sinal de fundo | 42 |
| 3.3.3. Procedimento geral para medição do sinal fosforescente | 43 |
| 4 Características fosforescentes dos indóis | 44 |
| 4.1. Efeito dos diferentes sais de átomos pesados e do SDS nos sinais fosforescentes | 44 |
| 4.2. Estudo do decaimento do sinal fosforescente do indol e de seus derivados | 52 |
| 5 Otimização da fosforescência | 55 |
| 5.1. Metil Indol (2MI) | 55 |
| 5.1.1. Estudo da influência da acidez e basicidade da solução de analito | 55 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.2. Estudo detalhado em função do pH da solução de 2MI | 56 |
| 5.1.3. Estudo da influência da quantidade dos sais de átomos pesados e do SDS | 58 |
| 5.1.4. Estudo da influência da concentração SDS na presença de TINO_3 | 61 |
| 5.1.5. Estudo multivariado | 62 |
| 5.1.5.1. Fosforescência do 2MI na presença de KI | 63 |
| 5.1.5.2. Fosforescência do 2MI na presença de TINO_3 e SDS | 67 |
| 5.2. 7 Metil Indol (7MI) | 75 |
| 5.2.1. Estudo da influência da acidez e basicidade | 75 |
| 5.2.2. Estudo detalhado em função do pH da solução de 7MI | 76 |
| 5.2.3. Estudo da influência da quantidade dos sais de átomos pesados e do SDS | 78 |
| 5.2.3.1. Estudo da influência da concentração SDS na presença de TINO_3 | 79 |
| 5.2.4. Estudo multivariado | 80 |
| 5.2.4.1. Fosforescência do 7MI na presença de KI | 81 |
| 5.2.4.2. Fosforescência do 7MI na presença de TINO_3 e SDS | 84 |
| 6 Validação dos métodos | 91 |
| 6.1. Especificidade e Seletividade | 91 |
| 6.2. Linearidade | 95 |
| 6.2.1. Linearidade do 2MI | 95 |
| 6.2.2. Linearidade do 7MI | 99 |
| 6.3. Detectabilidade | 101 |
| 6.4. Exatidão e Tendência | 105 |
| 6.5. Precisão | 107 |
| 6.6. Robustez | 109 |
| 6.7. Incerteza | 110 |
| 7 Conclusões e trabalhos futuros | 124 |
| 8 Referências | 127 |
| 9 Anexos | 131 |

Lista de figuras

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Influência da estrutura na reatividade de vários compostos heterocíclicos nitrogenados com relação à formação de sedimento, na ausência de luz, na presença de oxigênio, em temperaturas moderadas. | 22 |
| Figura 2: Diagrama esquemático de um arranjo de spin nos orbitais moleculares para o estado fundamental, e para os estados excitados singleto e tripleto. | 28 |
| Figura 3: Diagrama modificado de Jablonskii | 30 |
| Figura 4: Sistema para desoxigenação e secagem do nitrogênio | 36 |
| Figura 5: (a) Sistema para lavagem e (b) secagem do substrato de papel. | 38 |
| Figura 6: (a) Reator fotoquímico e (b) detalhe dos papéis sendo irradiados. | 39 |
| Figura 7: Esquema óptico do espectrofotômetro LS55 – Perkin Elmer. | 40 |
| Figura 8: (a) Aparato de medição em superfície sólida e (b) Detalhe da colocação do substrato de papel na cela antes da colocação do mesmo no aparato de substrato sólido. | 41 |
| Figura 9: Sistema de secagem a vácuo. | 42 |
| Figura 10: Aplicação das soluções no substrato sólido | 43 |
| Figura 11: Espectros de fosforescência de 104 ng de indol ($9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de KI em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 47 |
| Figura 12: Espectros de fosforescência de 104 ng de indol ($9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 48 |
| Figura 13: Espectros de fosforescência de 341 ng de 2MI ($5,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de KI em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 48 |
| Figura 14: Espectros de fosforescência de 341 ng de 2MI ($5,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 49 |
| Figura 15: Espectros de fosforescência de 157 ng de 3MI ($2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de KI em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 49 |
| Figura 16: Espectros de fosforescência de 157 ng de 3MI ($2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 50 |
| Figura 17: Espectros de fosforescência de 282 ng de 7MI ($4,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de KI em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 50 |
| Figura 18: Espectros de fosforescência de 282 ng de 7MI ($4,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 em substrato de papel com e sem uso do SDS. | 51 |
| Figura 19: Tempo de decaimento no sinal fosforescente do indol e de seus | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| derivados na presença de 830 µg de KI. | 53 |
| Figura 20: Tempo de decaimento no sinal fosforescente do indol e de seus derivados na presença de 266 µg de TINO ₃ . | 53 |
| Figura 21: Influência da acidez e basicidade da solução de 2MI (656 ng) | 56 |
| Figura 22: Variação do sinal fosforescente do 2MI, induzido por TINO ₃ na presença de SDS, em função do pH da solução de preparação do analito. | 57 |
| Figura 23: Variação do sinal fosforescente do 2MI, induzido por KI na presença de SDS, em função do pH da solução de preparação do analito. | 58 |
| Figura 24: Espectros de emissão de fosforescência de 141 µg de 2MI em função da quantidade de KI depositada no substrato de celulose. | 59 |
| Figura 25: Estudo do sinal fosforescente do 2MI em função da variação da massa de KI depositada no substrato de celulose com e sem SDS. | 60 |
| Figura 26: Estudo do sinal fosforescente do 2MI em função da variação de massa de TINO ₃ depositado no substrato de papel com e sem SDS. | 61 |
| Figura 27: Estudo do sinal fosforescente do 2MI em função da variação da massa de SDS depositado no substrato de papel na presença de TI. | 62 |
| Figura 28. Diagrama de Pareto para o 2 MI onde L e Q são as contribuições lineares e quadráticas respectivamente e pH e [I] são as variáveis pH e massa de KI no substrato. | 65 |
| Figura 29: Superfície de resposta obtida no planejamento fatorial do 2 MI na presença de KI. | 66 |
| Figura 30: Curva de nível obtida no planejamento fatorial do 2 MI na presença de KI. | 66 |
| Figura 31: Gráfico de Pareto para o 2 MI onde L e Q são as contribuições lineares e quadráticas respectivamente e TINO ₃ e SDS são as variáveis massa de TINO ₃ e massa de SDS no substrato. | 69 |
| Figura 32: Superfície de resposta obtida no planejamento fatorial composto central do 2MI na presença de TINO ₃ e SDS. | 70 |
| Figura 33: Curva de nível obtida no planejamento fatorial composto central do 2 MI na presença de TINO ₃ e SDS. | 70 |
| Figura 34: Estudo do sinal fosforescente do 2MI em função da variação da massa de TINO ₃ depositado no substrato de papel na presença de 721 µg de SDS. | 72 |
| Figura 35: Estudo do sinal fosforescente do 2MI em função da variação da massa de TINO ₃ depositado no substrato de papel na presença de 721 µg de SDS. | 72 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 36: Espectros de fosforescência de varredura sincronizada de 199 ng de 2MI ($3,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de 1245 μg de KI | 74 |
| Figura 37: Espectros de fosforescência de varredura sincronizada de 199 ng de 2MI ($3,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 e SDS | 74 |
| Figura 38: Influência da acidez e basicidade da solução na fosforescência do 7 MI (656 ng) | 76 |
| Figura 39: Variação do sinal fosforescente do 7MI (656 ng), induzido por KI, em função do pH da solução. | 77 |
| Figura 40: Variação do sinal fosforescente do 7MI, induzido por TINO_3 na presença de SDS, em função do pH. | 77 |
| Figura 41: Estudo do sinal fosforescente do 7MI em função da variação da massa de KI depositada no substrato de substrato de celulose. | 78 |
| Figura 42: Estudo do sinal fosforescente do 7MI em função da variação da massa de TINO_3 depositada no substrato de substrato de celulose. | 79 |
| Figura 43: Estudo do sinal fosforescente do 7MI em função da variação da massa de SDS depositado no substrato de papel na presença de TI. | 80 |
| Figura 44: Diagrama de Pareto para o 7 MI onde L e Q são as contribuições lineares e quadráticas respectivamente e pH e [KI] são as variáveis pH e massa de KI no substrato. | 83 |
| Figura 45: Superfície de resposta obtida no planejamento fatorial do 7MI na presença KI. | 83 |
| Figura 46: Diagrama de Pareto para o 7 MI onde os termos pH, TINO_3 e SDS são respectivamente as variáveis pH e massa de TINO_3 e de SDS no substrato. | 86 |
| Figura 47: Superfície de resposta obtida no planejamento fatorial 2^3 do 7MI em função das variáveis TINO_3 e SDS. | 87 |
| Figura 48: Curva de nível obtida no planejamento fatorial 2^3 do 7MI em função das variáveis TINO_3 e SDS. | 87 |
| Figura 49: Estudo do sinal fosforescente do 7MI em função da variação da massa de TINO_3 depositado no substrato de papel na presença de SDS. | 88 |
| Figura 50: Espectros de fosforescência de varredura sincronizada de 269 ng de 7MI ($4,10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de 1245 μg de KI | 89 |
| Figura 51: Espectros de fosforescência de varredura sincronizada de 203 ng de 7MI ($3,10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de TINO_3 e SDS | 90 |
| Figura 52: Os espectros sincronizados do 2MI em solução de etanol/ H_2O , na presença dos demais indóis. | 93 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 53: Os espectros sincronizados do 2MI em querosene, na presença dos demais indóis. | 93 |
| Figura 54: Os espectros sincronizados do 2MI em solução de etanol/H ₂ O, na presença de quinolina, 7,8 benzoquinolina e acridina. | 94 |
| Figura 55: Os espectros sincronizados do 2MI em querosene, na presença de quinolina, 7,8 benzoquinolina e acridina. | 94 |
| Figura 56: Curvas analíticas para o 2MI na presença de KI . | 96 |
| Figura 57: Curva analítica para o 2MI na presença de TINO ₃ e SDS . | 96 |
| Figura 58: Curva analítica para o 7MI na presença de KI . | 99 |
| Figura 59: Curva analítica para o 7MI na presença de TINO ₃ e SDS . | 100 |
| Figura 60 : Representação gráfica das distribuições de probabilidade normal, retangular e triangular. | 112 |
| Figura 61: Espinha de peixe (diagrama de causa efeito) de um método típico baseado na SSRTP. | 115 |
| Figura 62: Dispersão dos resultados em diferentes valores de pH | 116 |
| Figura 63: Diagrama de causa efeito (Espinha de peixe), após avaliação e ajuste das fontes de incertezas. | 116 |
| Figura 64: Gráfico de barras mostrando a contribuição de incerteza de cada componente, para o 2MI na presença de KI e TINO ₃ , respectivamente. | 120 |
| Figura 65: Gráfico de barras mostrando a contribuição de incerteza de cada componente, para o 7MI na presença de KI e TINO ₃ , respectivamente. | 120 |
| Figura 66: Contribuição de incerteza de cada componente, para o 2MI na presença de KI e TINO ₃ , respectivamente. | 122 |
| Figura 67: Contribuição de incerteza de cada componente, para o 7MI na presença de KI e TINO ₃ , respectivamente. | 122 |

Lista de tabelas

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1: Fosforescência do indol e de seus derivados na presença de diferentes sais de átomos pesado em substrato de celulose | 46 |
| Tabela 2: Fosforescência do indol e de seus derivados na presença de diferentes sais de átomos pesado em substrato de celulose contendo SDS. | 47 |
| Tabela 3: Resultados do planejamento fatorial composto central 2^2 usando KI como sal indutor de sinal fosforescente. | 64 |
| Tabela 4: Resultados do planejamento fatorial: 2^2 usando TINO_3 como sal indutor de sinal fosforescente | 68 |
| Tabela 5: Condições escolhidas para o melhor sinal fosforescente do 2MI. | 73 |
| Tabela 6: Resultados obtidos com os experimentos do planejamento fatorial composto central 2^2 usando KI como sal indutor de sinal fosforescente. | 82 |
| Tabela 7: Resultados do planejamento fatorial composto central 2^3 usando TINO_3 como sal indutor de sinal fosforescente. | 85 |
| Tabela 8: Condições escolhidas para o melhor sinal fosforescente do 7MI. | 89 |
| Tabela 9: Parâmetros das curvas analíticas | 97 |
| Tabela 10: Resumo da análise da variância do 2MI na presença de KI | 98 |
| Tabela 11: Resumo da análise da variância do 2MI na presença de TI e SDS | 98 |
| Tabela 12: Parâmetros das curvas analíticas | 100 |
| Tabela 13: Resumo da análise de variância das regressões. | 101 |
| Tabela 14: Parâmetros de mérito de sensibilidade para o 2MI e o 7MI. | 104 |
| Tabela 15: Recuperação do analito em função da sua concentração | 105 |
| Tabela 16: Recuperações do 2MI e 7MI em etanol/ H_2O . | 106 |
| Tabela 17: Recuperações dos indóis em etanol/ H_2O e em querosene | 106 |
| Tabela 18: Parâmetros de precisão do 2MI e 7MI | 109 |
| Tabela 19: Robustez dos parâmetros estudados para o 2MI e 7MI, na presença de KI e TINO_3 /SDS. | 110 |
| Tabela 20: Resumo das Incertezas estimadas para cada componente, Incertezas combinada e expandida estimadas por SSRTP para o 2MI | 119 |
| Tabela 21: Resumo das Incertezas estimadas para cada componente, Incertezas combinada e expandida estimadas por SSRTP para o 7MI | 119 |

Lista de abreviaturas

LEEA – Laboratório de Espectrometria e Eletroquímica Aplicada

CPAN – Compostos policíclicos aromáticos nitrogenados

UV-VIS – Ultravioleta – visível

LCO – Combustível derivado de petróleo

CI – Conversão interna

RV – Relaxamento vibracional

CIS – Cruzamento intersistemas

A - Absorção

F - Fluorescência

UV – Ultravioleta

2MI – 2 Metil indol

3MI – 3 Metil indol

7MI – 7 metil Indol

λ_{ex} – Comprimento de onda máximo de excitação expresso em nm

λ_{em} – Comprimento de onda de máximo de emissão expresso em nm

AP – Átomo pesado

SDS – Dodecil sulfato de sódio

KI – Iodeto de potássio

TiNO₃ – Nitrato de tálio

RTP – Fosforescência na temperatura ambiente

SSRTP – Fosforescência na temperatura ambiente e em superfície sólida

HPAN – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados

NaOH – Hidróxido de sódio

HNO₃ - Ácido nítrico

PF – Planejamento fatorial

LD – Limite de detecção

LDA – Limite de detecção absoluto

LQ – Limite de quantificação

LQA – Limite de quantificação absoluto

MRC – Material de referência certificado

CV – Coeficiente de variação

r – Repetitividade

R - Reprodutibilidade

s_r – Desvio padrão da repetitividade

s_R – Desvio padrão da reprodutibilidade

MQ_{entre} – Mínimos quadrados entre analistas

MQ_{dentro} – Mínimos quadrados dentro das replicatas

SI – Sistema Internacional

ANOVA – Análise de variância

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

u_c – Incerteza combinada

U – Incerteza expandida