

Análise de íons hidroxila utilizando eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato.

Renata Mayumi Saito* (PG), Claudimir Lucio do Lago (PQ)

e-mail: rmsaito@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, CEP 05508-900, São Paulo - SP.

Palavras Chave: hidroxila, eletroforese capilar, detecção condutométrica sem contato, eletrólise separada.

Introdução

Frente à grande importância dos íons hidroxila (OH^-) nos mais variados sistemas químicos e na natureza, o presente trabalho propõe a utilização da eletroforese capilar (CE) com detecção condutométrica sem contato (C^4D)¹ na análise dessas espécies, como alternativa aos métodos volumétricos clássicos. A CE possui como vantagens o reduzido volume de amostra utilizado (injeções da ordem de nanolitros), além da possibilidade de análise simultânea de diversas outras espécies. Uma vez que, nessa técnica, utilizam-se, geralmente, eletrólitos de corrida tamponados, a análise do íon OH^- somente foi possível devido ao emprego do sistema de eletrólise separada² no qual soluções sem capacidade tamponante puderam ser utilizadas como eletrólito de corrida.

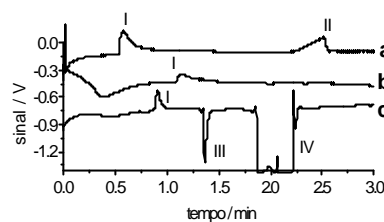
Resultados e Discussão

As análises foram realizadas em um equipamento de eletroforese capilar construído no próprio laboratório, o qual contém sistema de eletrólise separada e detector condutométrico sem contato operando em 550 kHz e 2 Vpp. Soluções estoque 10 mmol L⁻¹ de NaOH utilizadas como amostra foram padronizadas por titulação potenciométrica, com hidrogenofalato de potássio.

A figura 1 mostra eletroferogramas do íon OH^- realizados em três condições diferentes. A utilização de um inversor de fluxo eletrosmótico (EOF), no caso o brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) (Fig. 1c), torna a análise favorável na determinação simultânea de outros íons com mobilidade menor que o OH^- , embora o emprego do trifluoracetato de lítio como eletrólito de corrida (Fig. 1a) tivesse apresentado maior relação sinal/ruído.

Utilizando as condições da figura 1a, foi registrado um aumento de 6% e 40% nos tempos de migração os íons OH^- e Cl^- , respectivamente, ao longo de 5 corridas sucessivas. Tal fato poderia ser atribuído a reações de hidrólise do analito com o capilar de sílica, afetando a mobilidade do EOF. No entanto, esse problema pôde ser contornado renovando-se a solução presente no capilar entre cada corrida.

Figura 1. Eletroferogramas da injeção de NaOH nas seguintes



condições: capilar de sílica fundida de 75 µm d.i. com 60 cm de comprimento, injeção hidrodinâmica, (a) eletrólito: trifluoracetato de lítio 10 mmol L⁻¹ (pH 9,0); 26 kV; amostra: NaOH 1 mmol L⁻¹ e KCl 100 µmol L⁻¹; capilar: 11,0 cm até o detector; (b) eletrólito: LiCl 10 mmol L⁻¹ (pH 7,9); 16 kV; amostra: NaOH 1 mmol L⁻¹; capilar: 12,0 cm até o detector; (c) eletrólito: NaCl 10 mmol L⁻¹ com CTAB 0,2 mmol L⁻¹ (pH 8,0); 8 kV; amostra 1 mmol L⁻¹; capilar: 36,6 cm até o detector. Picos: (I) OH^- , (II) Cl^- , (III) pico de sistema e (IV) EOF.

Soluções com pH entre 7,0 e 8,9 puderam ser utilizadas como eletrólitos de corrida. Abaixo de pH 7,0 o OH^- é neutralizado pelo eletrólito de corrida e acima de 8,9 foi observada a presença de um pico de sistema com a mobilidade do OH^- .

Utilizando-se as condições experimentais presentes na legenda da figura 1a, a regressão linear de uma curva analítica para uma solução de NaOH resultou em: $Y = -0,08(0,07)+0,337(0,011)$, com $N=7$, onde Y refere-se ao sinal do detector e C a concentração de NaOH. Obteve-se coeficiente de correlação de 0,997 e faixa de resposta linear até 7,0mM. Os limites de detecção e quantificação calculados foram 3 µM e 10 µM respectivamente.

Conclusões

A quantificação de OH^- em base forte utilizando CE- C^4D mostrou-se possível até 7,0 mM, com a vantagem dos pequenos volumes de amostras utilizados em cada análise. Além disso, dois modos de análise puderam ser realizados: com um sistema químico mais simples, com determinação do analito contra-EOF, ou utilizando-se inversor de fluxo, este último útil na determinação simultânea de outros ânions com menor mobilidade.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP.

¹ da Silva, J. A. F. e do Lago, C.L. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4339.

² de Jesus, D.P. *et al. Anal. Chem.* **2005**, 77, 607.