

Aperfeiçoamento de metodologia analítica para a quantificação de compostos reduzidos de enxofre por eletroforese capilar

Lúcia H. G. Coelho (PG)*, Ivano G. R. Gutz (PQ)¹

luciahgc@iq.usp.br

1. Instituto de Química USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748; 05508-900; São Paulo-SP

Palavras Chave: sulfeto, sulfito, alquil-mercaptanas, eletroforese capilar, detecção condutométrica sem contato

Introdução

As alquil-mercaptanas comumente encontradas na fase gasosa da atmosfera são CH_3SH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e CS_2 . Mesmo apresentando elevada toxicidade e odor desagradável, não há limites de exposição fixados para esses compostos no ar na legislação brasileira. Poucas metodologias analíticas estão descritas na literatura para a amostragem e determinação desses compostos. Via de regra, utiliza-se a coleta por *impinger* contendo solução de acetato de mercúrio (tóxico) ou *denuders* de sílica impregnados com sais orgânicos de mercúrio, seguida da análise espectrofotométrica ou fluorimétrica dos complexos formados^[1]. O presente trabalho mostra a potencialidade da técnica de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (CE-C4D) na avaliação conjunta de espécies inorgânicas e orgânicas de enxofre.

Resultados e Discussão

A baixa solubilidade em meio aquoso das espécies reduzidas de S (sulfeto e alquil-mercaptanas) pode ser contornada pelo uso de eletrólitos de corrida alcalinos, os quais promovem a desprotonação do grupo R-SH, passando a predominar em solução, a base conjugada, R-S⁻, um ânion não volátil.

A análise das amostras contendo esses compostos de enxofre deve ser realizada o mais breve possível uma vez que essas espécies reagem rapidamente com o oxigênio. Quando isto não for possível, deve-se recorrer ao uso de aditivos para minimizar a perda dos analitos por exposição ao ar e aumentar a fixação das espécies na fase líquida, em combinação com a preservação das amostras à baixa temperatura. A Figura 1 ilustra o eletroferograma obtido pela injeção de padrão contendo 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em SO_3^{2-} , HS^- , CH_3S^- e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$. A adição conjunta de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do antioxidante ascorbato auxilia na conservação das espécies^[2].

Explorar a maior solubilidade das alquil-mercaptanas em etanol poderia ser uma solução de compromisso para a melhor fixação das espécies em meio aquoso e, conseqüentemente, aumentar a faixa linear de trabalho na determinação por CE-C4D. A versatilidade proporcionada pela CE permite a compatibilização da composição da amostra com a do eletrólito de corrida, ou seja, pode-se adicionar etanol também ao meio de corrida para que não haja perdas do analito durante a análise e formação

de bolhas no interior do capilar que comprometeriam a determinação. A detecção conjunta das principais

espécies reduzidas de enxofre, em suas formas aniônicas, é factível por CE-C4D em tempos relativamente curtos (< 5 min). Nas condições descritas na figura 1, observaram-se limites de detecção de 1,4, 2,8 e 3,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para HS^- , CH_3S^- e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ respectivamente.

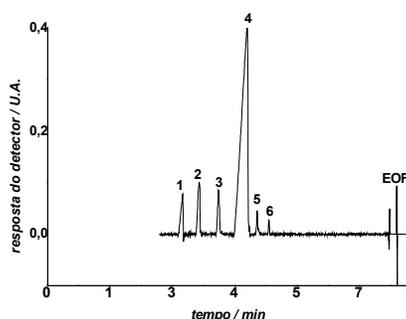


Figura 1. Eletroferograma de padrão contendo 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HS^- , SO_3^{2-} , CH_3S^- e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ preparado em CHES/LiOH (pH = 10) e 10% (v/v) de etanol. Eletrólito de corrida CHES/LiOH 20 mmol L^{-1} , CTAB 0,2 mmol L^{-1} , 10% (v/v) etanol; Condições eletroforéticas: injeção hidrodinâmica (10 cm, 40 s); capilar de sílica fundida (75 μm d.i. x 60 cm); potencial -25 kV; frequência do detector condutométrico 540 kHz. Picos: 1) Cl^- ; 2) HS^- ; 3) SO_3^{2-} ; 4) ascorbato + HCO_3^- ; 5) CH_3S^- ; 6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$

Conclusões

A técnica CE-C4D possibilitou a separação e quantificação de H_2S – na forma aniônica, bem como das alquil-mercaptanas CH_3SH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$. O uso conjunto do antioxidante ascorbato para conservação das amostras e de etanol para fixação dos compostos voláteis em meio aquoso, aliado ao congelamento à baixas temperaturas, permitiu o estabelecimento de um protocolo simples e efetivo, para a preservação da composição química das amostras.

FAPESP, CNPq

¹ E. Bramanti, L. D'Ulivo, C. Lomonte, M. Onor, R. Zamboni, G. Raspi, A. D'Ulivo, *Analytica Chimica Acta*, 579 (2006) 38..

² Coelho, L.H.G., Gutz, I. G. R., *In: 14º ENQA*, 2007, João Pessoa-PB, p.100.