

**REDUÇÃO DA INTERFERÊNCIA DA MATRIZ NA DETERMINAÇÃO DE Ni, POR CROMATOGRÁFIA IÔNICA (CI), EM AMOSTRAS DE ÓXIDO DE CÁDMIO**

Miuaco K. Kuya, Celia R. Ferronato e Otavio B. Pinto

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - Cx. Postal 20780 - CEP 01498-970 - São Paulo - SP

Recebido em 29/1/93; cópia revisada em 24/11/93

This work describes a method of reduction of matrix interference in the determination of low levels of NiO in CdO samples by ion chromatography. The sample, previously dissolved in 0.1M, is percolated through a cation-exchange column, equilibrated in 0.1M HCl. Nickel ions are selectively retained in this way by the resin while cadmium passes freely through it, as it forms stable anionic chloride complexes. The nickel ions were subsequently eluted with 6M HCl; after evaporation of excess HCl, the samples were injected into the chromatograph. The analysis was carried out by using ethylenediammonium tartrate as the eluent and a conductimetric detector. This technique provides a rapid and sensitive method for separating and determining nickel in cadmium samples.

**Keywords:** ion chromatography; matrix interference reduction; single column nickel chromatography.

**INTRODUÇÃO**

A cromatografia iônica (CI) é um método versátil, seletivo e sensível para a determinação de um grande número de cátions e ânions em nível de traços. É um campo em contínuo e rápido desenvolvimento usado principalmente em aplicações ambientais<sup>1</sup>. Em relação a outros métodos convencionais, a CI apresenta a grande vantagem de permitir a especiação dos diferentes estados de oxidação, fato importante na análise de contaminantes ambientais cujos graus de toxicidade variam para diferentes espécies de um mesmo elemento.

A parte mais difícil de muitas das aplicações da CI é a eliminação da interferência dos componentes da amostra ou da própria matriz<sup>2</sup>. Estes interferentes podem sobrecarregar a coluna, mascarar os picos de interesses ou serem retidos irreversivelmente pela coluna. Como consequência podem causar flutuações na linha base, diminuir a resolução e ainda reduzir o tempo de vida útil da coluna. Muitas vezes as interferências podem ser eliminadas fazendo-se um pré-tratamento das amostras percolando-as por resinas convenientes. É o caso das análises de ânions em águas do mar ou em salmouras, quando o alto teor de cloreto ou de sulfato constitui-se em sério problema. A fim de se eliminar estas interferências, costuma-se usar cartuchos empacotados com resinas de troca catiônica na forma de  $\text{Ag}^+$  ou de  $\text{Ba}^{2+}$ , com o que se consegue a retenção dos ânions interferentes, os quais precipitam na forma de sais pouco solúveis,  $\text{AgCl}$  e  $\text{BaSO}_4$ .

Neste trabalho apresentamos uma metodologia para a redução da interferência do cádmio na análise de níquel em amostras de CdO, obtidas no processamento de baterias exaustas de Cd/Ni. Esta redução da interferência é conseguida através da percolação da amostra previamente dissolvida em HCl por resina catiônica, o qual retém seletivamente o níquel; o cádmio passa praticamente livre pela resina, pelo fato dele formar cloro complexos aniônicos estáveis<sup>3</sup>. O método descrito permite também usar um detector condutométrico através do uso do eluente tartarato de etilenodiamônio<sup>4</sup> que combina o efeito complexante do tartarato com a ação deslocante do cátion divalente etilenodiamônio.

**PARTE EXPERIMENTAL****Aparelho**

Sistema de cromatografia de íons da Shimadzu, modelo HIC-6A, composto de: bomba de alta pressão ajustável até 7150 psi, coluna analítica Shim-pack IC1, injetor Rheodyne modelo 7125, detector de condutividade modelo CDD-6A e processador de dados modelo CR-6A. Condições experimentais: volume da amostra ("loop") = 20  $\mu\text{l}$ ; temperatura da coluna: 40°C; pressão da bomba = 1140 psi; vazão = 1,5 ml/min.

**Reagentes**

Eluente: solução 2 mM de etilenodiamina (Riedel) e 4 mM de ácido L-tartárico (Merck), pH = 3,0.

Soluções-padrão: soluções-estoque contendo 1000 ppm de cada íon foram preparadas por dissolução de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) e  $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  e padronizadas por titulação com EDTA. Por diluições ou combinações dessas soluções foram preparadas as demais.

Resina de troca catiônica: resina Amberlite IR-120, na forma  $\text{H}^+$ , procedência Mallinckrodt, 20 a 50 mesh, capacidade de troca 1,7 meq/ml.

Em todas as preparações de soluções e diluições usou-se água destilada-deionizada. As soluções usadas no CI foram degaseificadas por aplicação de ultra-som e as amostras foram filtradas através de filtros descartáveis Millex de 0,2  $\mu\text{m}$ .

**Procedimentos**

a) *Determinação dos tempos de retenção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ :* solução contendo níquel e cádmio, 10 ppm em cada íon, foi preparada por diluição de soluções-estoque contendo 1000 ppm em cada íon e injetadas no CI, após acondicionamento do sistema de cromatografia pela passagem do eluente por cerca de duas horas.

b) *Verificação da interferência da matriz de cádmio na análise de níquel:* soluções contendo quantidade fixa de níquel,

na concentração de 10 ppm, e concentrações crescentes de cádmio, de 10 a 1000 ppm, foram injetadas no CI, verificando-se o efeito desse aumento na altura e na área do pico do níquel, além de efeitos na linha-base e na resolução dos picos.

c) Redução do teor de cádmio nas amostras:

c1) preparo da coluna com resina: colunas de vidro de borossilicato, com diâmetro interno de 1,0 cm e comprimento de 20 cm, providas de placa de vidro sinterizado e torneira de teflon na sua parte inferior e abaulamento na parte superior foram usadas. 5,0 ml de resina molhada e previamente purificada<sup>5</sup> foram usadas no tratamento das amostras.

c2) pré-concentração do níquel e redução do teor de cádmio: amostras sintéticas contendo 0,1 e 1,0 % de níquel e o restante em cádmio (na forma de cloretos) em solução de HCl 0,1M foram preparadas por mistura em proporções adequadas de soluções padrão de níquel e cádmio. Volumes adequados dessas soluções e escolhidos de forma a ter 50 ml de uma solução contendo cerca de 50 ppm em níquel, após todo o tratamento com a resina, foram percolados através do leito da re-

sina equilibrada em HCl 0,1M. Após a percolação o leito da resina foi lavado com HCl 0,1M (cerca de 4 volumes-leito) para retirar a maior parte do cádmio que, estando predominantemente na forma de clorocomplexo aniônico, apresenta baixo coeficiente de distribuição neste meio. O níquel retido seletivamente na resina foi eluído com cerca de 3 volumes-leito de HCl 6M. O eluato foi evaporado até a secagem para a eliminação do HCl e então transferido para um balão volumétrico de 50ml. Volumes adequados dessa solução foram diluídos e injetados no CI. As amostra-problema de CdO, contendo baixos teores de NiO, foram submetidas ao mesmo tratamento, após dissolução de massas adequadas da amostra em quantidade estequiométrica de HCl 1,0M e diluição com HCl de modo a ter uma solução 0,1M em HCl.

d) Construção da curva padrão para Ni<sup>2+</sup>: cinco soluções-padrão contendo teores variáveis de níquel (4 a 12 ppm) e teor elevado e constante de cádmio (200 ppm) foram preparadas pela mistura e diluição de volumes adequados das soluções-estoque de níquel e cádmio e injetadas diretamente no CI, fazendo-se leituras de altura e de áreas do pico de níquel nos respectivos cromatogramas.

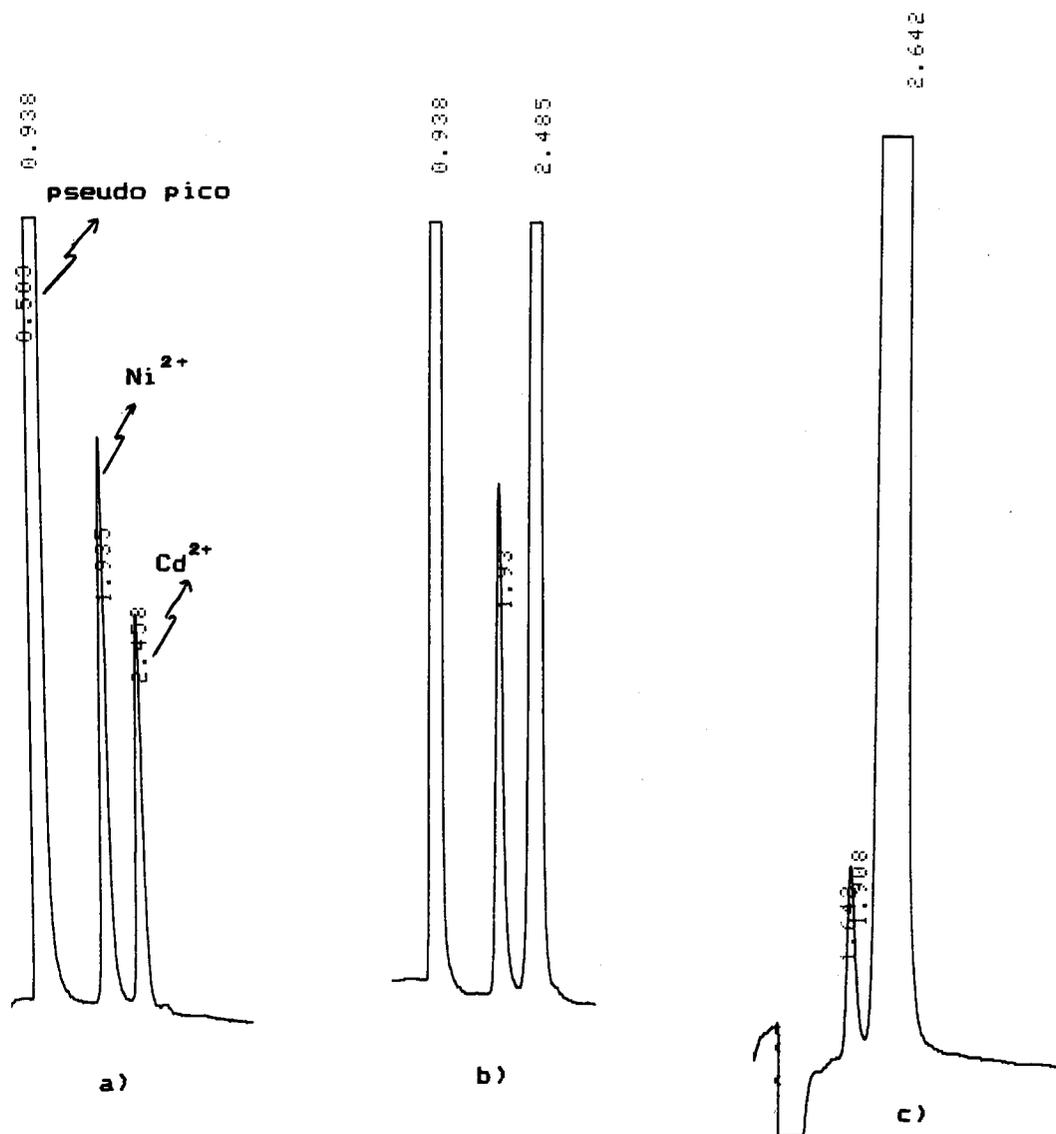


Figura 1. Cromatogramas de misturas de NiCl<sub>2</sub> + CdCl<sub>2</sub>; a) Ni = 10 ppm e Cd = 10 ppm; b) Ni = 10 ppm e Cd = 100 ppm; c) Ni = 10 ppm e Cd = 1000 ppm; eluente - etilenodiamina, 2 mM + ácido tartárico, 4 mM pH = 3,0. Condições experimentais no texto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um cromatograma típico de uma mistura de níquel e cádmio, 10 ppm em cada íon, é mostrado na Fig. 1a). O primeiro pico no cromatograma ( $t_R = 56$  s) é o pseudo pico devido ao anion da amostra e aos  $H^+$  deslocados da coluna pelos cátions da amostra. Seguindo o pseudo-pico, níquel e cádmio são eluídos com  $t_R = 116$  e  $147$  s, respectivamente. Nas condições usadas o valor calculado da resolução, definido como  $R = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (Y_1 + Y_2)$ , onde  $Y$  = largura do pico na linha de base, resulta cerca de 2, o que pode ser considerado adequado para uma análise quantitativa<sup>6</sup>.

As condições do eluente, concentrações de etilenodiamina e ácido tartárico, respectivamente 2 e 4 mM, e pH - 3,0 foram selecionadas com base no trabalho de Sevenich e Fritz<sup>4</sup>. Esses autores verificaram que a maior diferença nos tempos de retenção do níquel e cádmio ocorre para aquelas concentrações. A faixa útil de pH se situa entre 3,0 e 5,0. Fora dessa faixa os tempos de retenção aumentam, pois em pH menores o poder complexante do tartarato é diminuído e em pH maiores a protonação da etilenodiamina é incompleta.

O estudo do efeito da concentração crescente de cádmio sobre o pico do níquel mostrou que, até uma relação de 50:1 de Cd:Ni, verifica-se uma boa reprodutibilidade nos resultados, sem perda de resolução. Acima desse valor verificam-se flutuações na linha base e falta de linearidade entre concentração e altura de pico, inviabilizando a análise. Na fig. 1 b) e 1 c) são mostrados os cromatogramas das amostras contendo 10 ppm de níquel e concentração de cádmio, respectivamente de 100 e 1000 ppm, onde podem ser vistos tais efeitos.

A falta de correlação entre altura de pico e concentração para o níquel em presença de alto teor de cádmio mostrou a necessidade de um pré-tratamento das amostras-problema que reduzisse o conteúdo de cádmio até um valor tal que viabilizasse a análise. Curvas padrão construídas com amostras sintéticas mostraram que a relação Cd:Ni deve ser mantida menor do que 50:1 para que a correlação altura x concentração seja observada. Por exemplo, a curva padrão utilizada nas análises e construída na faixa de 4 a 12 ppm em níquel e 200 ppm em cádmio obedece a equação  $y = 0,86x - 0,1$  ( $y$  = altura de pico em cm, e  $x$  = concentração de níquel em ppm), com um coeficiente de correlação de praticamente 1,00.

Amostras sintéticas, contendo de 0,1 a 1,0% de Ni, pré-tratadas com resina catiônica na forma  $H^+$ , mostraram redução do teor de cádmio para valores abaixo de 200 ppm, o que permitiu usar a curva padrão para inferir a concentração do

níquel. A comparação entre o valor esperado e o obtido, para o teor de níquel, mostrou que o grau de recuperação do níquel foi de praticamente 100%.

O método de redução da interferência do cádmio, aqui descrito, tem sido utilizado por nós, para a comparação do teor de níquel em diferentes amostras de CdO, obtidas no processamento de baterias exaustas de Cd/Ni. O método apesar de trabalhoso na fase de preparação da amostra, constitui-se em uma alternativa para outros métodos como o ICP-AES, que requerem uma instrumentação mais cara e sofisticada.

## CONCLUSÃO

A interferência do cádmio na determinação de Ni em amostras de CdO por cromatografia iônica foi eliminada fazendo-se um pré-tratamento da amostra com resina catiônica, na forma de  $H^+$ , condicionada em HCl 0,1M. Nesse meio, o níquel é retido pela resina ao passo que o cádmio, por estar predominantemente na forma de anion complexo, passa praticamente livre por ela. O eluente usado, tartarato de etilenodiamônio, tem também a vantagem de permitir o uso do detector condutimétrico, o que dispensa o uso de um módulo de derivatização pós-coluna acoplado ao detector espectrofotométrico, que geralmente é utilizado na análise de cátions polivalentes.

## AGRADECIMENTOS

À FINEP/PADCT pelo auxílio financeiro; ao CNPq pelas Bolsas IC à C. R. F. e ao O. B. P.; aos assessores da Editoria pelas valiosas sugestões.

## REFERÊNCIAS

1. Frankenberger Jr., W. T.; Mehra, H. C. e Gjerde, D. T.; *J. Chromatogr.*, (1990), **504**, 211.
2. Henderson, I. K.; Saasri-Nordhaus R. e Anderson, J. M.; *J. Chromatogr.*, (1991), **187**, 61.
3. Strelow, F. W. E.; *Anal. Chem.*, (1960), **32**, 363.
4. Sevenich, G. J. e Fritz, J. S.; *Anal. Chem.*, (1983), **55**, 12.
5. Marhol, M. em *Comprehensive Analytical Chemistry*, Svehla, G. (edit.), Vol. XIV. pg. 85, Elsevier Science Publ. Co, Inc., Nova York, 1992.
6. Hern, J. A.; Rutherford, G. K. e vanLoon, G. W.; *Talanta*, (1983), **30**, 677.

Publicação financiada pela FAPESP