

BIBLIOGRAFIA (Teoria e Laboratório)

Em língua portuguesa:

1. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; Fundamentos de Química Analítica, 8ª ed., Thomson, São Paulo, 2006.
2. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed., Bookman, São Paulo, 2002.
3. HARRIS, D.C.; Análise Química Quantitativa, 6ª ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2005.
4. WILLARD, H.; MERRITT, L.; DEAN, J.; Análise Instrumental, Fund. Gulbenkian, Lisboa, 1979.
5. OHLWEILLER, O.A.; Fundamentos de Análise Instrumental, Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1981.
6. VOGEL, A.I.; Análise Inorgânica Quantitativa, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1984.
7. EWING, G.W.; Métodos Instrumentais de Análise Química, Blücher, São Paulo.
8. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; Introdução aos Métodos Cromatográficos, 2ª ed., Edit. UNICAMP, Campinas, 1987.
9. LANÇAS, F.M.; Cromatografia em Fase Gasosa, Acta, São Carlos, 1993.

Em língua inglesa:

10. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Principles of Instrumental Analysis, 5ª ed., Harcourt Brace, 1998;
11. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; Fundamentals of Analytical Chemistry, 6ª ed., Saunders, Philadelphia, 1992.
12. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; Analytical Chemistry, an Introduction, 6ª ed., Saunders, Philadelphia, 1994.
13. HARRIS, D.C.; Quantitative Chemical Analysis, 4ª ed., Freeman, New York, 1995.
14. KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; WIDMER, H.M.; Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
15. CHRISTIAN, G.D.; O'REILLY, J.E.; Instrumental Analysis, 2ª ed., Allyn & Bacon, Boston, 1986.
16. SEWELL, P.A.; CLARKE, B.; Chromatographic Separations, Wiley, Chichester, 1987 (Analytical Chemistry by Open Learning).
17. SNYDER, L.R.; KIRKLAND, J.J.; Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2ª ed., John Wiley, NY, 1979.

Tratamento mais aprofundado:

18. WILSON, C.L.; WILSON, D.W.; SVEHLA, G. (editores); Comprehensive Analytical Chemistry, Van Nostrand, New York, 1959.
19. ROSSITER, B.W.; HAMILTON, E.J.F. (editores); Physical Methods of Chemistry, 2ª ed., John Wiley, New York, 1986.
20. RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.; Flow Injection Analysis, 2ª ed., John Wiley, New York, 1988.
21. SMITH, R.M.; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1988.

ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Determinação de fosfato em coca-cola e paracetamol e comprimidos de Tylenol por FIA

Objetivo

Familiarizar com a técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) acoplada a detectores espectrofotométricos e amperométrico para a determinação de PO_4^{3-} em coca-cola e paracetamol em comprimidos comerciais de Tylenol.

Bibliografia:

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5ª ed., Harcourt Brace, 1998;
RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.; *Flow Injection Analysis*, 2ª ed., John Willey, New York, 1988
B.F. Reis, M.F. Giné, E.A.M. Kronka, *Química Nova*, 12(1), 1989, 82
F.R.P. Rocha, P.B. Martelli, B.F. Reis, *Química Nova*, 23(1), 2000, 119.

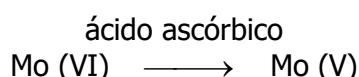
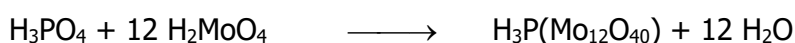
OBSERVAÇÃO: Cada grupo deve trazer um comprimido de paracetamol (Tylenol ou genérico) e uma lata de coca-cola.

Introdução

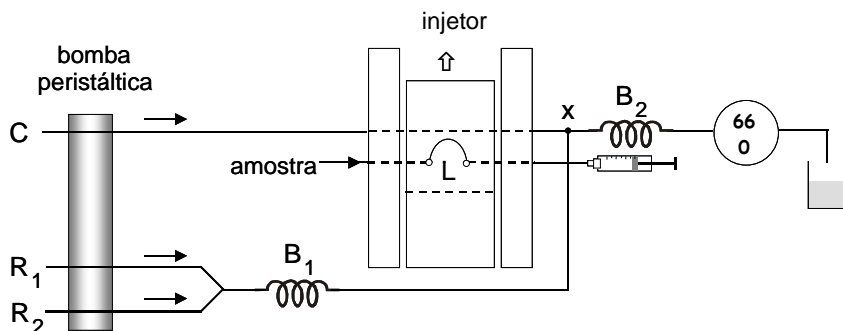
Os sistemas de análises em fluxo são empregados para automatizar procedimentos de análises químicas, reduzindo o envolvimento do operador, melhorando a precisão das medidas e aumentando o número de amostras processadas por unidade de tempo. Em muitos casos, o consumo de reagentes e a produção de resíduos são consideravelmente reduzidos em comparação aos procedimentos convencionais. Dentre as diversas modalidades, destacam-se os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), devido à simplicidade e versatilidade. Nestes sistemas, alíquotas de amostra (e eventualmente de reagentes) são inseridas em uma solução que as transporta através do percurso analítico em direção ao detector. Durante o transporte, a amostra pode receber reagentes, sofrer diluições, participar de etapas de separação/concentração etc. Em virtude do contato com a solução transportadora, ocorre a dispersão da amostra, originando gradientes de concentração. A dispersão é dependente das características físico-químicas das soluções (*e.g.* viscosidade) e de fatores hidrodinâmicos (vazões, volume de amostra, comprimento e diâmetro dos tubos que constituem o percurso analítico). Como a medida é feita com a amostra em movimento em relação ao detector, é obtido um sinal transiente, cuja altura pode ser relacionada à concentração da espécie medida. Para construir um sistema FIA, é necessário um dispositivo para propulsão dos fluidos, sendo frequentemente empregada uma bomba peristáltica, que permite propulsão a vazão constante. Alternativamente, pode-se explorar a ação da gravidade. Um injetor-comutador pode ser empregado para seleção e inserção de alíquotas de amostras. Diversos detectores (*e.g.* espectrofotométricos, fluorimétricos, potenciométricos, amperométricos) podem ser empregados para a medida dos sinais, sendo usualmente necessárias apenas pequenas adaptações nos equipamentos convencionais. Completam o sistema, tubos com diâmetro 0,5-0,8 mm, nos quais se processa a dispersão da amostra e ocorrem as reações químicas cujo equilíbrio não precisa ser necessariamente atingido antes da detecção.

Parte 1. Determinação de íons fosfato em coca-cola

Um método espectrofotométrico amplamente utilizado para a determinação da concentração de fosfato é baseado na reação com molibdato de amônio e ácido ascórbico em meio ácido. Fosfato forma um heteropoliácido com molibdato, que é posteriormente reduzido por ácido ascórbico com a formação de um produto azul:



A determinação de fosfato pode ser implementada com o sistema FIA esquematizado a seguir:



Na posição mostrada na figura, a amostra é aspirada com uma seringa hipodérmica, preenchendo a alça de amostragem (L), enquanto o transportador (C, H₂O) e os reagentes R₁ (molibdato de amônio 2,5 mmol L⁻¹ em meio HNO₃ 0,2 mol L⁻¹) e R₂ (ácido ascórbico 2,5% (m/v)) são continuamente bombeados. Os reagentes R₁ e R₂ se misturam na bobina B₁ (50 cm). Quando a porção central do injetor é movimentada no sentido indicado pela seta, a alíquota de amostra é inserida no transportador, sendo conduzida em direção ao detector. No ponto de confluência x, a amostra recebe os reagentes e a reação se processa na bobina B₂. A vazão total e o comprimento de B₂ (250 cm) definem o tempo médio de residência (tempo disponível para ocorrência da reação química). O produto formado é detectado em $\lambda = 660 \text{ nm}$, no espectrofotômetro equipado com uma cela de fluxo.

Procedimento

Cerca de 30,0 mL da amostra de *Coca-Cola* deve ser levada ao ultrassom para retirada do gás por aproximadamente 20 minutos (CUIDADO! No início da sonicação há intensa liberação de gás do refrigerante, podendo ocasionar a perda de amostra).

Preparar soluções de referência de fosfato 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L⁻¹ (como P), em balões de 50 mL a partir de uma solução estoque 100 mg L⁻¹. Além disso, após a sonicação, pipetar 1,0 mL da amostra em um balão de 50 mL e completar o volume com água destilada. Caso necessário, fazer outras diluições da amostra.

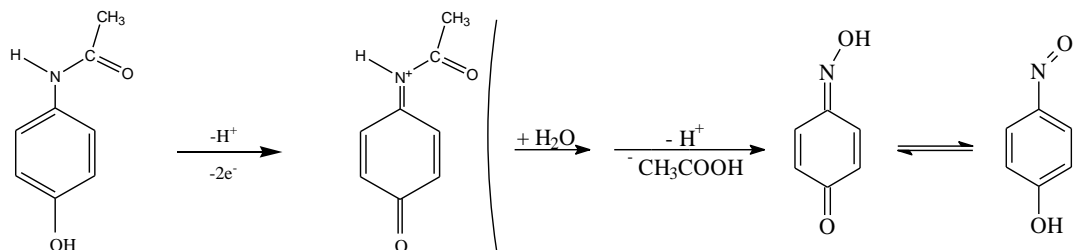
1. Empregando a solução 10,0 mg L⁻¹ P, avaliar o efeito da variação do volume de amostra (75, 150 e 300 μL) substituindo a alça da amostragem (L). Avaliar também o efeito da variação do reator B₂ (500, 1250 e 2000 μL)
2. Com a alça de amostragem selecionada, construir uma curva analítica com as alturas de pico obtidas (valor médio de triplicatas) em função da concentração de P. Em seguida, calcular a concentração de fosfato nas amostras.
3. Parar a bomba peristáltica com o centro da zona de amostra no interior da cela de fluxo, empregando uma solução de 10,0 mg L⁻¹ P.

Questões

1. Comente a influência dos volumes da amostra e do percurso analítico (B₂) sobre o sinal.
2. Discuta o perfil do sinal obtido com base na dispersão da amostra.
3. Compare o que se espera da determinação espectrofotométrica convencional com a efetuada em fluxo, comentando vantagens e desvantagens.
4. Como se explica as diferenças no sinal com o aumento da rotação da bomba peristáltica? Quais as vantagens e desvantagens de se empregar rotações maiores ou menores?
5. Calcule a concentração de fosfato na amostra, expressando como em mg P/L⁻¹ para a amostra de coca-cola (considerar o número de algarismos significativos e expressar o desvio das medidas!!).
6. Estime a frequência de amostragem (determinações por hora) e as massas de molibdato de amônio e de ácido ascórbico consumidas por determinação.

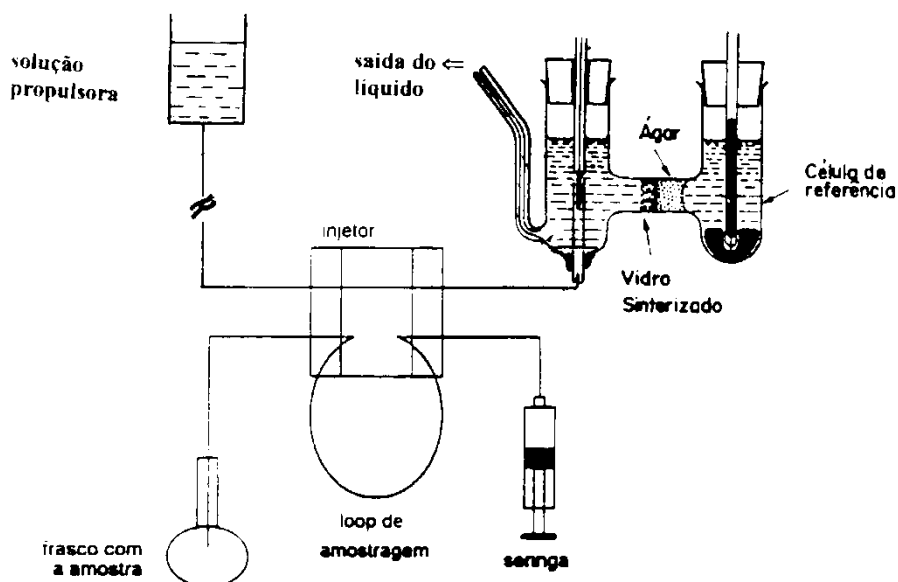
Parte 2. Determinação de Paracetamol (4-Acetoamino Fenol ou Acetoaminophen)

A determinação de paracetamol em medicamentos pode ser feita por oxidação eletroquímica, de acordo com a reação representada pela seguinte equação:



Para uma descrição mais detalhada, consulte Anal. Chem., 1981, 53, 2258.

O sistema FIA a ser utilizado está esquematizado a seguir:



Procedimento

A solução transportadora (tampão Ac/HAc, pH 4,0) é impulsionada por gravidade, passa pelo injetor e chega à célula eletroquímica, na qual ocorre o processo de oxidação. As soluções a serem analisadas deverão ser preparadas com a mesma solução tampão utilizada como transportador.

Inicialmente, o paracetamol deve ser extraído de um comprimido de Tylenol. Introduzir um comprimido em um balão de 100 mL, adicionar H₂O no balão (~30% do volume total) e sonicar por cerca de 20 minutos. Em seguida, completar o volume do balão com água desionizada. Pese precisamente em balança analítica cerca de 0,1000 g de 4-acetaminofenol, dissolva em água e dilua em um balão de 25 mL, tomando os mesmos cuidados que foram indicados no caso do comprimido de Tylenol. Pipete cuidadosamente 50, 100, 150, 200 e 250 µL desta solução estoque para balões de 50 mL e complete os mesmos com a solução tampão Ac/HAc, pH 4,0. Fixe o potencial em + 0,90 V (vs ECS) e, com o eletrodo de platina posicionado no segundo compartimento da célula eletroquímica, faça injeções da solução mais concentrada para escolher a faixa de corrente a ser utilizada (escolha a faixa de corrente que propicie o maior pico, sem entretanto ultrapassar o limite do registrador). Fazer injeções das 5 soluções de referência para construir a reta de calibração.

Após decantação do sólido remanescente da solução de tylenol, pipetar 50 µL da solução para um balão de 25 mL e completar o volume com a solução tampão. Homogeneizar e injetar a solução da amostra em triplicata. Com base na curva de calibração, calcule o conteúdo de paracetamol no comprimido analisado.

Questões

1. Escreva as equações das reações que acontecem nos eletrodos.
2. Tylenol contém outros componentes. Estes causam interferência neste estudo?
3. Compare as vantagens e desvantagens da utilização da gravidade e de bombas peristálticas.
4. Como a vazão das soluções pode ser variada se for empregada propulsão por bomba peristáltica e escoamento por gravidade?
5. Calcule a massa de paracetamol no comprimido, com o número correto de algarismos significativos, apresentando também o desvio.
6. Qual é a diferença (%) entre o valor indicado na embalagem e o encontrado pelo procedimento em fluxo? Existem diferenças significativas ao nível de confiança de 95%?

Bibliografia:

- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; Fundamentos de Química Analítica, 8ª ed., Thomson, São Paulo, 2006
- HARRIS, D.C.; Análise Química Quantitativa, 6ª ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2005
- M. F. M. Tavares, *Química Nova*, 19(2), 173-181, 1996
- E. M. Richter, D. P. de Jesus, R. A. A. Muñoz, C. L. do Lago, L. Angnes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6A) 1134-1139, 2005
- J. A. F. Silva, C. L. do Lago, *Analytical Chemistry*, 70, 4339-4343, 1998
- L.M.Carvalho. Determinação simultânea de cátions empregando eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato em equipamento construído em laboratório", *Química Nova*, v.32, n.8, 2009.

Objetivos

Proporcionar a familiarização com a instrumentação para eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (oscilométrica) e sua aplicação para a determinação de cátions em água mineral (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) utilizando a técnica de padrão interno (no caso Cs^+ , incomum em água mineral e com tempo de migração diferente dos cátions a serem determinados).

OBSERVAÇÃO: Trazer uma amostra de água mineral e um pen-drive para armazenar os dados.

Instrumentação

1. Equipamento: eletroforese capilar com detecção condutométrica (oscilométrica, 550 kHz, eletrodos sem contato com a solução).
2. Coluna: tubo capilar de sílica fundida revestida, com diâmetro interno de 75 μm e comprimento de 80 cm.
3. Potencial aplicado: 30 kV.

Polaridade: positiva no ponto de injeção.

Injeção: hidrodinâmica (100 mm, 30 s).

Reagentes

1. Tampão de corrida: Ácido 2-N-[morfolino]jetanosulfônico (MES) 30 mmol/L, histidina (His) 30 mmol/L, pH 6
2. Soluções de referência: misturas de diversos cátions comumente presentes em água mineral (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+}) com concentrações de 20, 50, 75 e 100 $\mu mol/L$ de cada espécie e 100 $\mu mol/L$ Cs^+ preparados a partir de solução estoque de 1000 $\mu mol/L$ e água deionizada.

Procedimento

A- Preparar, conforme tabela a seguir, QUATRO soluções multielementares e UMA solução de amostra em balões volumétricos de 10 mL e efetuar a injeção hidrodinâmica dessas soluções no capilar.

B- Realizar 3 VEZES a injeção da solução 1, e 1 VEZ a injeção das soluções 2, 3,4 e amostra.

Solução	[Mg^{2+}] / $\mu mol/L$	[Ca^{2+}] / $\mu mol/L$	[Na^+] / $\mu mol/L$	[K^+] / $\mu mol/L$	[Cs^+] / $\mu mol/L$	Número de injeções no EC	Volume de amostra no balão (mL)
1	20	100	75	50	100	3	
2	50	75	100	20	100	1	
3	75	50	50	75	100	1	
4	100	20	20	100	100	1	
Amostra					100	1	1,0

C- Integrar os picos obtidos nos eletroferogramas conforme indicado na parte 2 (tratamento dos dados), identificar a ordem de saída dos componentes, calcular o fator de resposta de cada íon em relação ao padrão interno (Sinal Analítico/Sinal PI), calcular o desvio padrão relativo (RSD) das 3 medidas da solução 1 (considerando e não considerando a razão Sinal Analítico/Sinal PI), traçar as curvas de calibração (Sinal Analítico/Sinal PI x concentração), e quantificar os cátions na amostra (mg/L).

Parte 2 – Tratamento dos dados

A- No menu INICIAR do computador, abra o origin 7.5, vá em FILE/IMPORT/SIMPLE SINGLE ASCII, e selecione o eletroferograma desejado.

B- Selecione as 2 colunas inteiras (A e B) e clicar em PLOT/LINE

C- Utilize a ferramenta DATA SELECTOR (ícone contendo 2 setas contrárias, lado esquerdo da tela) para selecionar as regiões que não são de interesse e clique ENTER e depois em DELETE.

D- Utilize a ferramenta RESCALE (ícone contendo diversos pontos, lado direito superior da tela) para acertar a escala.

E- Utilize o ZOOM IN/OUT (ícone no lado esquerda da tela) para ver os detalhes do eletroferograma.

F- Em TOOLS/BASELINE, clique em CREATE BASELINE. Acerte o número de pontos para realizar o ajuste fino da linha de base (~15) e clique em MODIFY para realizar o ajuste e proporcionar a distinção correta entre os picos. Depois clique em SUBTRACT para subtrair a linha base.

G- Em PEAKS, altere as opções de largura mínima e máxima dos picos (~0,07 e ~40) e altura máxima (~1) e clique em FIND PEAKS. Observe se o programa identificou os picos corretamente e em caso negativo repita o procedimento alterando os parâmetros. Clique em AREA e em USE BASELINE (a opção USE BASE MARKER deve estar ativada). Anote os valores das áreas dos picos, faça a identificação e construa a curva de calibração.

H- Clique em FILE/NEW/PROJECT para abrir um novo eletroferograma.

Resultados

Área integrada					
Solução	Pico 1: _____	Pico 2: _____	Pico 3: _____	Pico 4: _____	Pico 5: _____
1					
1					
1					
2					
3					
4					
Amostra					
Fator de Resposta					
Solução	_____/Cs ⁺	_____/Cs ⁺	_____/Cs ⁺	_____/Cs ⁺	_____/Cs ⁺
1					
1					
1					
2					
3					
4					
Amostra					

RSD Na⁺: _____%, RSD Na⁺/Cs⁺: _____%

RSD K⁺: _____%, RSD K⁺/Cs⁺: _____%

Equação do Na⁺: _____

Equação do Ca²⁺: _____

RSD Ca²⁺: _____%, RSD Ca²⁺/Cs⁺: _____%

RSD Mg²⁺: _____%, RSD Mg²⁺/Cs⁺: _____%

Equação do K⁺: _____

Equação do Mg²⁺: _____

Concentração obtida na amostra: Na⁺ _____, K⁺ _____, Ca²⁺ _____, Mg²⁺ _____ mg/L.

Concentração fornecida no rótulo: Na⁺ _____, K⁺ _____, Ca²⁺ _____, Mg²⁺ _____ mg/L.

DADOS COMPLEMENTARES

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Raio iônico (pm)	76	102	138	152	167
Raio hidratado* (pm)	340	276	232	228	226

*Mais informações em: Atkins, Físico química, vol 3, 7ª edição, pag 23-25, LTC, 2004.

Massas Molares (g/mol): Na= 22,990; K=39,098; Ca=40,078; Mg=24,312.

Questões:

1. O que é mobilidade eletroforética? O que é fluxo eletroosmótico, como ocorre e quais as variáveis que podem ser manipuladas para o controle do fluxo? O que é fluxo eletroosmótico invertido e qual a sua principal aplicação? Qual foi utilizado no experimento e por quê?

2. Qual seria o efeito do tempo de injeção na forma do pico? Qual seria o efeito da tensão aplicada na velocidade do analito?
3. Qual a diferença entre injeção hidrodinâmica e eletrocínética? Como o tipo de injeção afeta a introdução dos analitos no capilar?
4. Explique a técnica do padrão interno e a sua utilidade no experimento realizado. Discuta a escolha desse padrão no procedimento.

CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO EM FASE REVERSA

Bibliografia:

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5th edition.
SNYDER, R. L.; KIRKLAND, J. J., Introduction to Modern Liquid Chromatography, 1988.
SMITH, R. M.; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, 1988.
SEWEL, P. A., CLARKE, B., Chromatographic Separations, 1987.
COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., Introdução a Métodos Cromatográficos, 1997, 7^a ed

Objetivos

Familiarização com as técnicas de separação e estratégias de identificação e determinação de compostos. Introdução dos conceitos de resolução, eficiência de coluna e técnicas de adição. Determinação de cafeína e paracetamol em medicamento comercial.

OBSERVAÇÃO: Trazer um comprimido de um medicamento que contenha os dois analitos que serão estudados na aula (sugestão: Tylenol DC, Excedrin).

Instrumentação

1. Equipamento: Cromatógrafo líquido Shimadzu modelo LC-10A, equipado com uma bomba de pistão.
2. Pré-coluna: Shim-pack G-ODS (4), sílica RP18, 5 µm de diâmetro de partícula, 10 mm de comprimento por 4,0 mm de diâmetro interno.
3. Coluna: Shim-pack CLC-ODS (M), sílica RP18, 5 µm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno.
4. Detector: UV-vis, ajustado em 230 nm.

Reagentes e Amostras

1. Solvente de limpeza da coluna: Metanol
2. Fase Móvel: Metanol:água (55:45, v/v) pH 2,5. O pH deverá ser ajustado (com H₃PO₄) ainda na fase aquosa, antes da adição do solvente orgânico. Esta solução deve ser filtrada em filtro de membrana (Millipore 0,45µm) e desaerada (banho de ultra-som) por 15 minutos antes do uso.
3. Soluções de referência: Soluções estoques de 50 mg/L de cafeína (CF), e 50 mg/L de cada cafeína + 100 mg/L paracetamol (MIX).
4. A amostra também deve ser degaseificada.

Procedimento

1. Instalar a pré-coluna e a coluna, respeitando a direção do fluxo.
2. Ajustar gradativamente a vazão (0-1 mL/min em 10 min).
3. Lavar a coluna com metanol por 30 min.
4. Diminuir o fluxo para 0, colocar a Fase móvel e ajustar novamente a vazão (0-1 mL/min em 10 min).
5. Lavar com a Fase móvel por 30 min.
6. Checar as junções, verificando vazamentos.
7. Verificar o registro de linha base.
8. Introduzir a amostra no *loop* (5 µL) de injeção (alavanca na posição *load*).
9. Injetar a amostra (alavanca na posição *inject*), acionando o registro do cromatograma.

Parte 1: Identificação dos tempos de retenção de cada componente pela técnica de adição

1. Injetar 5 µL da solução de CF
2. Injetar 5 µL da mistura MIX

Parte 2: Determinação de cafeína e paracetamol na amostra pelo método da calibração externa

Pesar, em balança analítica, a massa de 1 comprimido. Triturar o comprimido em um almofariz. Pesar 15 mg do pó obtido em um béquer de 50 mL e adicionar 30 mL da fase móvel. Manter o béquer em banho de ultrassom por 15 min. Transferir a solução para um balão de 100,0 mL e completá-lo com água desionizada e filtrar solução em filtro de 0,2 μm .

Preparar, a partir da solução MIX 50 mg/L de cafeína + 100 mg/L de paracetamol, soluções que contenham 5, 25 e 50 mg/L de cafeína e 10, 50 e 100 mg/L de paracetamol em balão de 10,0 mL. Completar com água desionizada.

Injetar cada uma das soluções preparadas e contruir uma curva de calibração com as três soluções padrão preparadas. Injetar as amostras preparadas e determinar a massa de cada analito encontrada para os medicamentos. Expressar os resultados em mg/g e mg/comprimido.

Questões:

1. Identificar os picos dos analitos (cafeína e paracetamol) pela técnica de adição do analito.
2. No cromatograma da solução 100 mg/L dos analitos calcular os principais parâmetros cromatográficos (R_s , N , H , k e α).
3. Determine as áreas e alturas de todos os picos.
4. Construa as curvas analíticas para cada analito usando os padrões externos.
5. Determine a concentração dos analitos em todas as amostras pela curva de padrão externo.
6. Você recomendaria a construção de adição de padrão ao invés da curva de calibração? Justifique

CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO DE TROCA IÔNICA

Bibliografia:

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5th edition.
SNYDER, R. L.; KIRKLAND, J. J., Introduction to Modern Liquid Chromatography, 1988.
SMITH, R. M.; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, 1988.
SEWEL, P. A., CLARKE, B., Chromatographic Separations, 1987.
COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., Introdução a Métodos Cromatográficos, 1997, 7^a ed

OBSERVAÇÃO: O gel dental será fornecido em aula pelo monitor.

Objetivos

Familiarização com as técnicas de separação e as estratégias de identificação e análise de compostos.
Determinação de ânions em amostra de gel dental.

Instrumentação

Cromatógrafo de íons Metrohm, modelo 761 SD Compact IC, equipado com uma bomba de pistão, bomba peristáltica para regeneração da coluna supressora e detector condutométrico. Pré-coluna: RP 2, 4,6 μm de diâmetro de partícula e 4,0 mm de diâmetro interno. Coluna: Metrosep A SUPP 4, 9 μm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno.

Reagentes e Amostras

Solução de regeneração do supressor: H_2SO_4 100mM e H_2O deionizada. Fase Móvel: Tampão 1,8mM Na_2CO_3 + 1,7mM NaHCO_3 , pH = 10,0. Esta solução deve ser degaseificada (banho de ultra-som e vácuo) por 15 minutos antes do uso. Amostra: deve ser degaseificada apenas em banho ultra-som. Solução padrão estoque: MIX, contendo cloreto, fluoreto, brometo, acetato, sulfato e fosfato, a 15 mg/L cada, e nitrato, a 8,0 mg/L.

Procedimento

Lavar a coluna com a fase móvel por 30 min. Checar as junções, verificando se existem vazamentos. Verificar o registro da linha base, caso esta esteja com valor elevado realizar o procedimento de troca da coluna supressora (*step*) e aguardar estabilização. Introduzir a amostra no Loop (20 μL) de injeção com auxílio de uma seringa e registrar o cromatograma.

Experimento A: Identificação de ânions

Injetar a solução padrão MIX e identificar os íons de acordo com a ordem de eluição.

Experimento B: Identificação de ânions em amostra de gel dental

Pesar, em béquer de 50,0 mL, c.a. 0,12 g de gel dental. Levar ao banho de ultrassom por 20 minutos com cerca de 20mL de água deionizada; transferir quantitativamente para balão de 50,0mL e completar com água deionizada. Filtrar parte da amostra diluída com filtro de 0,22 µm e injetá-la.

Questões

1. Identificar os picos dos ânions nas amostras por comparação de tempos de retenção.
2. Qual é a influência do pH da fase móvel na retenção dos analitos?

CROMATOGRAFIA A GÁS

Bibliografia:

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5th edition.
COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L., Introdução aos Métodos Cromatográficos, 2^a ed., Edit. UNICAMP, Campinas, 1987.
SMITH, R.M.; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1988.
SEWELL, P.A; CLARKE, B.; Chromatographic Separations, Wiley, Chichester, 1987 (Analytical Chemistry by Open Learning).

Introdução

Neste experimento serão determinadas as concentrações de acetona em removedor de esmalte. Para tanto, um padrão interno será escolhido e, então, acrescentado em quantidade conhecida à solução problema. A determinação será feita através de curva de calibração de padrão de acetona em meio de etanol.

Objetivo

O experimento tem por objetivo proporcionar a familiarização com a cromatografia gasosa através da determinação de acetona em removedor de esmalte, utilizando a técnica de adição de padrão interno.

Obs: Trazer uma amostra de removedor de esmalte (acetona comercial).

Parte I – Determinação do tempo de retenção e escolha do padrão interno

Equipamento: Cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17^a, equipado com coluna polar Simplicity-Wax (Polietilenoglicol) de 30m x 0,25mm x 0,25 µm, injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID), formada por ar /H₂, e N₂ como gás de arraste.

Configure o cromatógrafo com os seguintes parâmetros:

Temperatura do Forno	70 °C
Temperatura do Injetor	210 °C
Temperatura do Detector	210 °C
Vazão	1,4 mL/min
split	1:200
Tempo total	4,5 min

Programa a temperatura do forno como seguinte: 70°C por 3 min, rampa 50°C/min até 100°C, mantida por 1 min, rampa a 100°C/min até 180°C, mantida por 1 minuto.

Injete 1,0 µL de uma solução padrão que contém, em etanol, acetona (propanona), n-butanol, ácido acético, acetato de etila e o-xileno (1,0% v/v cada). Preveja a ordem de eluição, baseando-se na polaridade da fase estacionária e na volatilidade de cada analito.

Escolha o padrão interno mais adequado para a quantificação de acetona na amostra.

Parte II - Determinação da concentração de acetona

Adicione 0,5 mL da amostra para um balão de 25,0 mL na presença de 1,25mL do padrão interno escolhido. Injete 1,0 µL desta solução nas mesmas condições do item anterior.

Prepare uma solução estoque de acetona diluindo 1,0 mL do padrão de acetona em etanol (balão de 25,0mL). Prepare, em balão de 10,0 mL, 4 soluções padrão de acetona, como segue:

Solução	V acetona (mL)*	V padrão interno (mL)
1	2,0	0,5
2	3,0	0,5
3	4,0	0,5
4	6,0	0,5

* Alíquota tomada a partir da solução estoque preparada.

Injete 1,0 μ L de cada uma das soluções preparadas e determine a concentração de acetona na amostra de removedor de esmalte.

Questões

1. Calcule o número de pratos para cada uma das substâncias utilizadas.
2. Calcule a resolução para os picos referentes a acetona e padrão interno.
3. Quais fatores foram importantes na escolha do padrão interno? Explique.
4. Identifique o analito sem resposta no detector FID, justifique e proponha uma forma alternativa de detecção deste analito.
5. Calcule a concentração em g/L e % de acetona na amostra.
6. Como funciona o detector de ionização de chama e por que ele é o mais comumente utilizado em GC?
7. Pesquisar na literatura o ponto de ebulição e a constante dielétrica das substâncias utilizadas e avaliar a seqüência de eluição, levando em consideração a composição da fase estacionária.
8. Discuta o efeito da variação dos parâmetros instrumentais sobre os resultados obtidos.