

## SISTEMAS DE ANÁLISES QUÍMICAS POR INJEÇÃO EM FLUXO ENVOLVENDO TROCA-IÔNICA: CONFIGURAÇÕES BÁSICAS

Elias A. G. Zagatto, Sandra M.B. Brienza, Marco A.Z. Arruda e Antonio O. Jacintho  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - C. P. 96 - 13400 - Piracicaba - SP

Recebido em 8/6/92; cópia revisada em 27/8/92

Flow injection system combined with ion-exchange has proved to be an excellent approach in automated chemical analysis. The ability of a flow injection system to monitor the outlet solution of a chromatographic column is noteworthy. On-line analyte separation and/or concentration are achieved when resin minicolumns are included in the flow injection manifold. Basic configurations for this inclusion are discussed in order to provide guidelines for system design.

**Keywords:** flow injection systems; ion-exchange.

### INTRODUÇÃO

Desde sua proposta em 1975<sup>1</sup>, a análise por injeção em fluxo (FIA) teve um rápido desenvolvimento, demonstrado pelo grande número de aplicações<sup>2,3</sup>, que atestam sua aceitação em laboratórios de análises automatizadas. Uma apresentação sucinta dos princípios básicos envolvidos foi recentemente apresentada<sup>1</sup> e as similaridades entre a FIA e cromatografia líquida tem sido enfatizadas<sup>4</sup> em virtude de os sistemas FIA serem também extremamente versáteis no gerenciamento de soluções. Portanto, a fronteira entre estas técnicas é algo difusa, especialmente quando resinas de troca-iônica são incluídas nos sistemas FIA.

Troca-iônica foi incorporada aos sistemas FIA em 1980, para a determinação espectrofotométrica de amônio em águas naturais<sup>5</sup>. A primeira inclusão de resina quelante em sistemas FIA foi proposta em 1983 para a determinação de metais pesados em águas de mar, após eluição reversa<sup>7</sup>. Um sistema FIA para monitoração do eluato de uma coluna cromatográfica foi também descrito<sup>6</sup>. Em anos recentes, a exploração destes procedimentos tem sido freqüente<sup>8</sup>.

### SISTEMAS FIA MONITORANDO ELUATOS

A solução que deixa a coluna é monitorada "on-line" pelo analisador FIA (Fig. 1). Se necessário, um elemento de acoplamento (vaso aberto ou válvula de pressão) com volume morto muito pequeno é colocado entre a coluna e o sistema FIA para promover o casamento entre pressões. O cromatograma é obtido com boa resolução, porque o sistema FIA atua como um amostrador discreto injetando a intervalos regulares de tempo, sendo desta forma minimizada a mistura das espécies recém-separadas. A freqüência de injeção é selecionada de forma a permitir um retorno à linha base entre injeções, de tal modo que a deriva instrumental é facilmente compensada. O perfil do pico registrado após cada injeção fornece informações adicionais acerca do funcionamento do sistema. Como aplicações, a determinação amperométrica de aminoácidos<sup>10</sup> e a determinação espectrofotométrica de açúcares<sup>11</sup> podem ser enfatizadas.

Os sistemas FIA são adequados para análises rápidas de lotes de amostras apresentando alta variabilidade em concentrações das espécies a serem determinadas porque permitem contornar eficientemente problemas de sinais fora da faixa analítica<sup>9</sup>. Ainda, a facilidade de determinações simultâneas

em sistemas FIA<sup>2</sup> abre a possibilidade de monitoração de várias espécies químicas, expandindo-se, com isto, as potencialidades da cromatografia. Estes aspectos parecem ainda não ter sido explorados.

### INCLUSÃO DE MINICOLUNAS DE TROCA-IÔNICA EM SISTEMAS FIA

A inclusão de minicolumnas de troca-iônica nos analisadores FIA, em geral leva à melhoria de seletividade e/ou sensibilidade, sem prejuízo das demais características analíticas favoráveis destes. Em algumas aplicações requerendo etapas de concentração mais demoradas, entretanto, a velocidade de amostragem pode ser diminuída. Esta desvantagem é minimizada utilizando-se duas minicolumnas de resina com ciclos alternados<sup>12,13</sup>.

A troca-iônica usualmente requer adições alternadas de soluções concentradas para estabelecimento de gradientes de

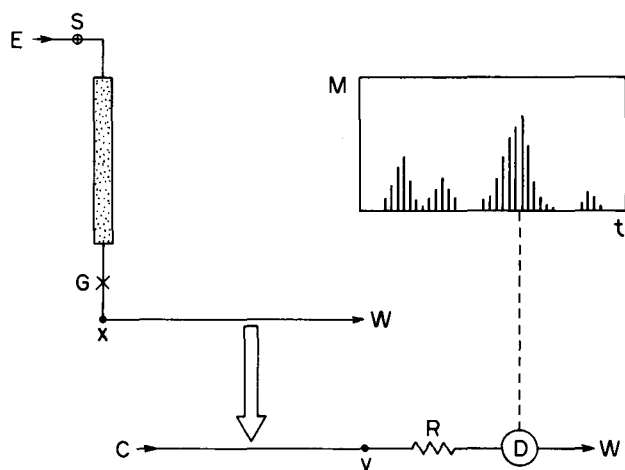


Figura 1. Sistema FIA monitorando uma eluição. S - amostra; E - eluente; [coluna] - coluna cromatográfica; G - elemento acoplador; W - descarte; C - fluxo transportador; D - detector; M - medida; t - tempo; R - módulo de análise, às vezes reduzido a um simples reator; x, y - pontos de confluência para adição opcional de reagentes. A flecha maior representa a injeção. Traços no interior do retângulo correspondem a picos registrados sob velocidade lenta do papel. Para maiores detalhes, V. texto.

concentração. Em análises por injeção em fluxo, gradientes indesejáveis ao longo da zona de amostra podem dificultar o controle de pH, restringir o desempenho de alguns sensores eletroquímicos e, ainda, levar ao aparecimento de efeitos Schlieren\*, alterando as medidas espectrofotométricas. Ajustes de pH e força iônica são facilitados modificando-se o projeto do sistema, de forma a permitir uma etapa de lavagem da resina<sup>14</sup>. Ruídos devidos a efeitos Schlieren podem ser contornados utilizando-se espectrofotometria a dois comprimentos de onda<sup>15</sup>. Esses procedimentos podem levar, às vezes a uma maior complexidade dos sistemas FIA, e tem sido menos utilizados em análises de rotina. Isto talvez explique porque a troca-iônica é tão empregada em sistemas FIA envolvendo espectrometria de absorção/emissão atômica.

As minicolunas de resina usualmente apresentam 1-10 cm de comprimento por 1-5 mm de diâmetro interno. Como os sistemas FIA operam, em geral, sob temperatura ambiente e baixa pressão hidrodinâmica, e considerando-se que cada elemento de fluido da amostra passa através da resina ( $50 < \text{mesh} < 400$ ) em alguns segundos, condições específicas para sua operação devem ser estabelecidas. Nesta situação de poucos pratos teóricos, determinações de diversas espécies químicas, baseadas em eluição seqüencial, raramente são reportadas<sup>16,19</sup>. Como regra, a colocação de uma minicoluna de resina no módulo de análise do sistema FIA, produz uma eficiente separação e/ou concentração do analito que é separado/concentrado em bloco, juntamente com outros íons não interferentes.

O empacotamento da coluna é facilmente conseguido devido ao grande tamanho das partículas que são empregadas para evitar pressão hidrodinâmica excessiva. Limitações do projeto de sistemas FIA, devido a efeitos "swelling"\*\*\* são raramente reportadas<sup>7</sup>. Altas taxas de amostragem, freqüentemente atingindo 100 amostras por hora, são obtidas com equipamentos de baixo custo.

Embora alguns sistemas com trocadores iônicos dentro da célula de fluxo de um espectrofotômetro tenham sido descritos<sup>20</sup>, três configurações básicas são usualmente empregadas para a inclusão de minicolunas de resina em sistemas FIA, descritas a seguir.

### Minicolunas acopladas depois do injetor

A amostra é injetada em um fluxo transportador não segmentado (Fig. 2A), originando uma zona de amostra reproduzível que flui através da coluna de resina, onde o analito é retido. Em seguida, o eluente é similarmente injetado, deslocando o analito até a detecção. Desta forma, o analito é concentrado e separado da matriz da amostra. Alternativamente, a resina pode reter somente as espécies potencialmente interferentes visando melhoria em seletividade.

A presença da coluna no percurso analítico melhora as condições de mistura entre soluções devido ao trocador iônico se comportar como um reator empacotado<sup>2</sup>. Com esta estratégia, as etapas de condicionamento, concentração, lavagem e eluição são automaticamente realizadas.

Quando o volume de amostra é determinado pelas dimensões de uma alça de amostragem, é possível operação manual do injetor. Por outro lado, injetor comandado eletronicamente é requerido se for utilizada injeção temporal para a introdução de grandes volumes de amostra. Com o sistema da Fig. 2A, eluição reversa não é facilmente obtida.

Esta configuração é a mais freqüentemente utilizada, especialmente em conexão com espectrometria de absorção/emis-

\* Turvação devida ao estabelecimento de múltiplos espelhos correspondentes às interfaces entre elementos de fluido com diferentes índices de refração.

\*\* Contração/expansão do trocador iônico.

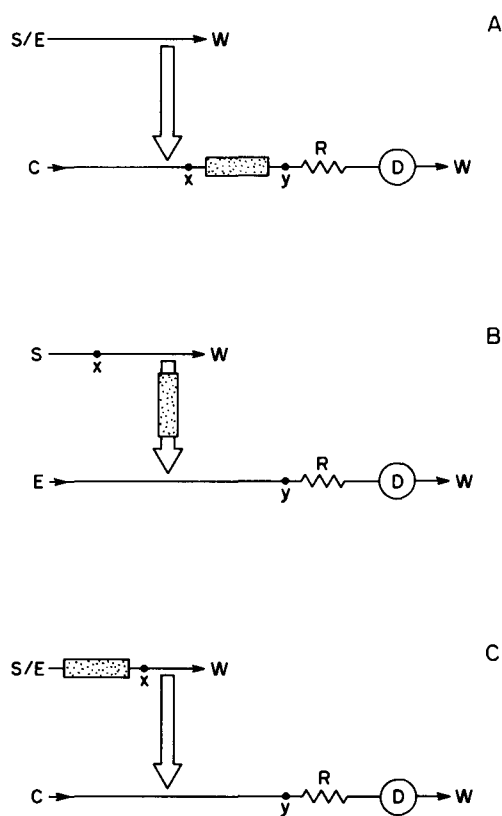


Figura 2. Sistemas FIA com minicolunas de resina após (A), no (B) e antes do (C) injetor. A flecha maior indica o processo de injeção, podendo se constituir na porção móvel dos injetores comutadores [1] ou das válvulas rotativas [2], eventualmente incluindo a minicoluna de resina [3]. Outros símbolos, V. Fig. 1.

são atômica (inclusive ICP)<sup>21</sup>, podendo entretanto ser empregada com restrições, devido a matriz da amostra fluir sempre através do detector. Isto pode se constituir em limitação severa em análises específicas, tais como aquelas envolvendo espectroscopia atômica de chama para amostras com alta salinidade<sup>21</sup>.

### Minicolunas acopladas depois do injetor

A amostra é injetada em um fluxo transportador não segmentado (Fig. 2A), originando uma zona de amostra reproduzível que flui através da coluna de resina, onde o analito é retido. Em seguida, o eluente é similarmente injetado, deslocando o analito até a detecção. Desta forma, o analito é concentrado e separado da matriz da amostra. Alternativamente, a resina pode reter somente as espécies potencialmente interferentes visando melhoria em seletividade.

A presença da coluna no percurso analítico melhora as condições de mistura entre soluções devido ao trocador iônico se comportar como um reator empacotado<sup>2</sup>. Com esta estratégia, as etapas de condicionamento, concentração, lavagem e eluição são automaticamente realizadas.

Quando o volume de amostra é determinado pelas dimensões de uma alça de amostragem, é possível operação manual do injetor. Por outro lado, injetor comandado eletronicamente é requerido se for utilizada injeção temporal para a introdução de grandes volumes de amostra. Com o sistema da Fig. 2A, eluição reversa não é facilmente obtida.

Esta configuração é a mais freqüentemente utilizada, especialmente em conexão com espectrometria de absorção/emissão atômica (inclui ICP)<sup>21</sup>, podendo entretanto ser emprega-

da com restrições, devido a matriz da amostra fluir sempre através do detector. Isto pode se constituir em limitação severa em análises específicas, tais como aquelas envolvendo espectroscopia atômica de chama para amostras com alta salinidade<sup>21</sup>.

### Minicolunas acopladas no injetor

O arranjo da Fig. 2B tem sido utilizado somente para a concentração do analito. Como a minicoluna é colocada no lugar da alça de amostragem, o excesso da amostra com as espécies potencialmente interferentes é diretamente descartado, minimizando-se então problemas associados a interferência matricial. A quantidade de analito retido é proporcional à vazão da amostra através da resina e ao tempo de amostragem, de forma que injetor temporizado é, geralmente, requerido. Esta configuração permite o uso de duas minicolunas idênticas de resina<sup>12,13</sup>.

Na situação especificada na Fig. 2B, apenas as etapas de concentração e eluição são possíveis. Entretanto, existem situações onde o excesso da matriz da amostra localizado no volume intersticial da resina deve ser completamente removido<sup>14</sup>. Ainda, lavagem da resina depois da etapa de eluição e condicionamento antes da etapa de concentração são algumas vezes necessários<sup>7</sup>. Nestas situações, arranjos similares incluindo adição pulsada do eluente e/ou amostra podem ser projetados. A determinação espectrofotométrica de zinco em plantas<sup>14</sup> ilustra o caso de adição pulsada de amostra. Neste trabalho, a amostra é injetada em uma primeira solução transportadora que flui através da coluna de resina; após a etapa de concentração, esta solução lava a resina antes de a coluna ser intercalada no eluente. Com este arranjo, é possível operação manual do injetor.

Os arranjos acima mencionados tem sido raramente aplicados com detecção espectrofotométrica, devido às dificuldades inerentes a controle de pH e ruído Schlieren. Embora este ruído seja eficientemente compensado empregando-se espectrofotometria a dois comprimentos de onda<sup>15</sup>, a colocação da resina antes do injetor é recomendada em situações onde o uso de sistemas baseados nas Figs. 2A e 2B resultam em gradientes de concentração indesejáveis.

### Minicolunas acopladas antes do injetor

Com a coluna de resina colocada antes do injetor (Fig. 2C), os interferentes são retidos pelo trocador iônico e o analito é quantificado sem participar do processo de troca-iônica. Os gradientes de concentração, inerentes à etapa de eluição, não são dirigidos ao detector. Com um fluxo transportador quimicamente inerte, esta configuração permite processamento da amostra sob condições de força iônica constante. O procedimento não é dificultado por efeitos Schlieren, sendo então especialmente atrativo em combinação com métodos espectrofotométricos catalíticos onde a seletividade é usual-

mente fator limitante. Como exemplo, determinação catalítica de molibdênio em plantas<sup>22</sup> pode ser citada.

Sistemas híbridos explorando as características favoráveis das configurações básicas acima têm sido desenvolvidos para aplicações envolvendo múltiplos trocadores iônicos. A literatura revela, ainda, sistemas complexos empregando diversas bombas controladas por microprocessador<sup>2,8</sup>.

### REFERÊNCIAS

1. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M.; *Quím. Nova* (1989), **12**, 82.
2. Valcarcel, M.; Luque de Castro, M. D.; "Flow-injection Analysis: principles and applications", Ellis Horwood; Chichester (1987).
3. Baba, Y.; *J. Flow Injection Anal.* (1990), **7**, 42.
4. Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Analyst* (1990), **115**, 475.
5. Bergamin Fo, H.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* (1980), **117**, 81.
6. Hirai, Y.; Yoza, N.; Ohashi, S.; *J. Chromatogr.* (1981), **206**, 501.
7. Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Analyst* (1983), **108**, 905.
8. Valcarcel, M.; Luque de Castro, M. D.; *J. Chromatogr.* (1987), **393**, 3.
9. Martinelli, M.; Bergamin Fo, H.; Arruda, M. A. Z.; Zagatto, E. A. G.; *Quím. Anal.* (1989), **8**, 129.
10. Kafil, J. B.; Huber, C. O.; *Anal. Chim. Acta* (1982), **139**, 347.
11. Betteridge, D.; Cortney, N. G.; Sly, T. J.; Porter, D. G.; *Analyst* (1984), **109**, 91.
12. Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* (1984), **164**, 23.
13. Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* (1984), **164**, 41.
14. Ferreira, J. R.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, M. A. Z.; Brienza, S. M. B.; *Analyst* (1990), **115**, 779.
15. Zagatto, E. A. G.; Arruda, M. A. Z.; Jacintho, A. O.; Mattos, I. L.; *Anal. Chim. Acta* (1990), **234**, 153.
16. Burguera, J. L.; Burguera, M.; Townshend, A.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **127**, 199.
17. Narusawa, Y.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **204**, 53.
18. Motomizu, S.; Onoda, M.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **214**, 289.
19. Yoshida, K.; Motomizu, S.; *J. Flow Injection Anal.* (1990), **7**, 130.
20. Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Anal. Chim. Acta* (1990), **234**, 31.
21. Valcarcel, M.; Gallego, M.; In Burguera, J. L. (Ed.), "Flow Injection Atomic Spectroscopy", Marcel Dekker Inc., N.York, (1989).
22. Pessenda, L. C. R.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **214**, 239.

Publicação financiada pela FAPESP