

HIDROGEOQUÍMICA

# Cromatografia Iônica



Alexandre Martins Fernandes  
Orientador: Prof. Jefferson Mortatti

Isótopos Estáveis

Novembro 2006.

# Roteiro

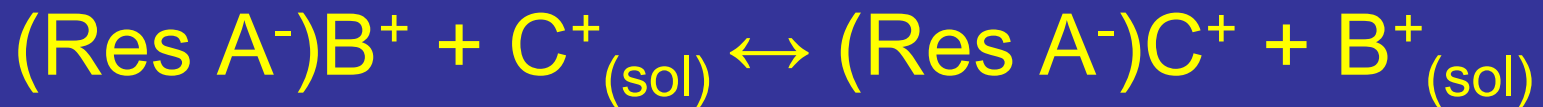
1. O que é troca iônica.
2. Cromatografia iônica.
3. Dionex ICS-90.
4. Vantagens.
5. Desvantagens.
6. Exemplo prático.

# 1. O que é troca iônica

- ✓ É a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel.
- ✓ Corpo sólido = trocador de íons = resina útil (polímeros portadores de carga elétrica que possuem íons ativos que permutam reversivelmente de posição com outros íons de uma solução).

# 1. O que é troca iônica

Exemplo: resina catiônica.



Res = polímero fundamental da resina

A<sup>-</sup> = ânion ligado ao esqueleto polimérico

B<sup>+</sup> = cátion ativo ou móvel

C<sup>+</sup> = cátion em solução

# 1. O que é troca iônica

A resina deve:

- ✓ Ser reticulada;
- ✓ Apresentar solubilidade desprezível;
- ✓ Hidrofílica;
- ✓ Permitir a difusão dos íons através da estrutura, a uma velocidade finita e praticamente utilizável;

# 1. O que é troca iônica

A resina deve:

- ✓ Conter número suficiente de grupos trocadores de íons acessíveis (capacidade de troca iônica);
- ✓ Ser quimicamente estável;
- ✓ Ser mais densa que a água quando inchada.

# 1. O que é troca iônica

Importante: o grau que um íon é absorvido preferencialmente em relação a um outro íon.

# 1. O que é troca iônica

Importante: o grau que um íon é absorvido preferencialmente em relação a um outro íon.

- ✓ Cresce com o aumento da carga dos íons permutantes.  
( $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ )
- ✓ Cresce com a diminuição do tamanho do íon hidratado.  
( $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ )
- ✓ A afinidade relativa do íon de maior carga cresce em proporção direta com a diluição.



## 2. Cromatografia iônica.

- ✓ Técnica relativamente nova (Small et al, 1975).
- ✓ Emprega alguns princípios estabelecidos da troca iônica.
- ✓ A condutância elétrica é utilizada para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução.

## 2. Cromatografia iônica.

- ✓ **Condutância elétrica:**

propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução.

- ✓ **Detector de condutividade:**

monitor universal de todas as espécies iônicas.

# 3. Dionex ICS-90

Análise consiste de quatro etapas:

- ✓ Transporte
- ✓ Separação
- ✓ Detecção
- ✓ Análise de dados



# 3. Dionex ICS-90

## Transporte

A amostra líquida (1 mL) é transportada por um eluente líquido, com composição e concentração conhecidos.

O sistema opera sob pressão.

Eluente

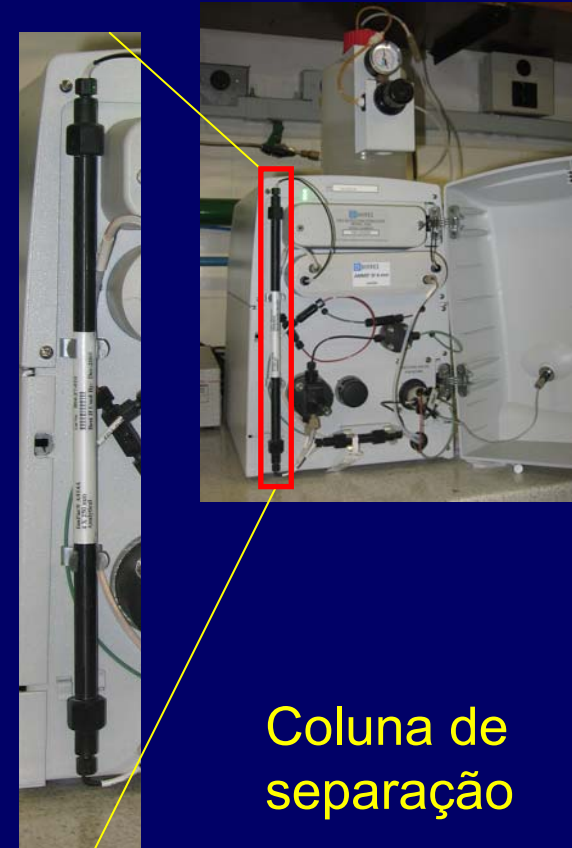


# 3. Dionex ICS-90

## Separação

Os diferentes íons da amostra migram completamente na coluna de separação\* em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos da coluna de separação.

\* (resina polimérica embalada em um tubo químico inerte)

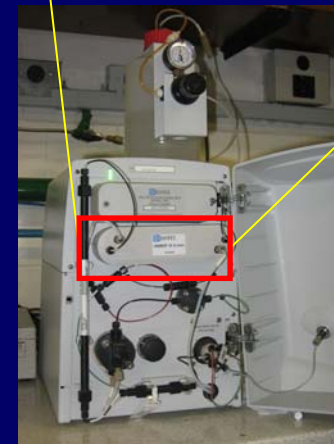


Coluna de separação

# 3. Dionex ICS-90

Após Separação / Antes Detecção

Célula Supressora: através de uma membrana de troca seletiva, uma solução regenerante suprime a condutividade do eluente oriundo da coluna de separação.



Célula Supressora

**Somente os íons da amostra são encaminhados para detecção.**

# 3. Dionex ICS-90

## Detecção

Feita por uma célula de condutividade, que monitora e mede a condutância elétrica dos íons da amostra, produzindo um sinal baseado em uma propriedade física ou química do analito.

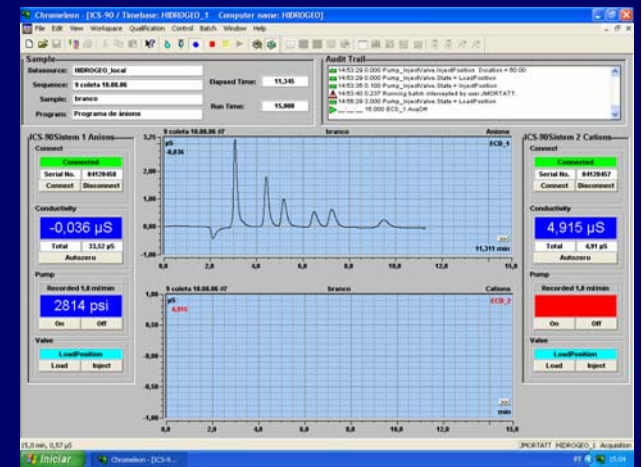
## Célula de Condutividade



# 3. Dionex ICS-90

## Análise de dados

Software que recebe o sinal da célula de condutividade e analisa os dados comparando os picos da amostra em um cromatograma com os produzidos por uma solução padrão.

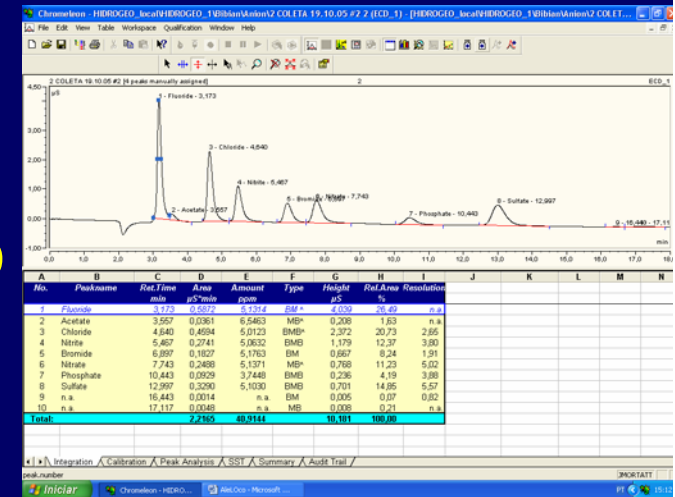




# 3. Dionex ICS-90

## Análise de dados

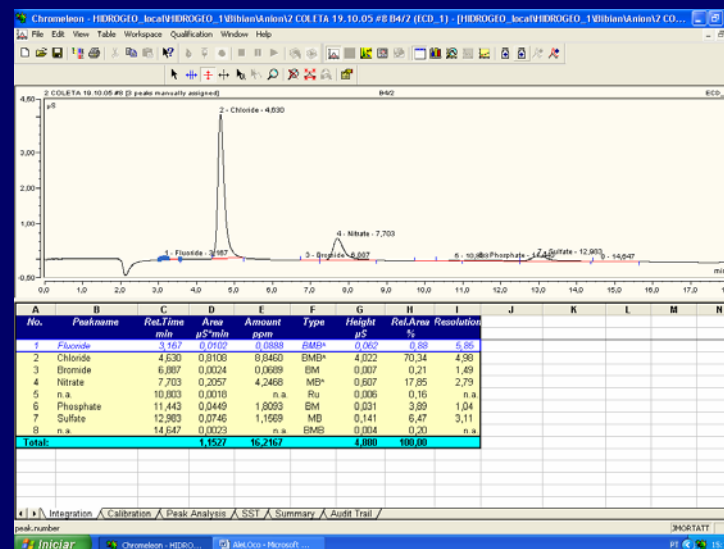
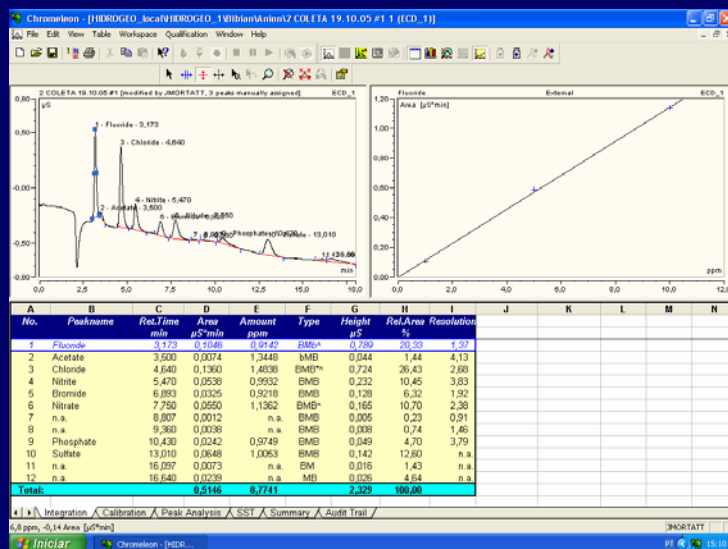
- ✓ Identifica os íons com base no tempo de retenção de cada analito
- ✓ As concentrações iônicas são determinadas através da integração da área do pico.
- ✓ O software exibe os dados calculados (concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ )



# 3. Dionex ICS-90

## Análise de dados – pontos críticos

- ✓ Linha de base / curva de calibração
- ✓ Ajuste e interpretação dos picos



# 4. Vantagens

- ✓ Permite a determinação de espécies iônicas orgânicas e inorgânicas;
- ✓ Sensibilidade a baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menos);
- ✓ Tempo de análise (15 minutos);
- ✓ Pequenos volumes de amostra (1 mL).

# 5. Desvantagens

- ✓ Custos (↑):
  - ✓ Equipamento e treinamento
  - ✓ Produtos químicos (eluente e regenerante)
- ✓ Mão de obra especializada
  - ✓ Técnico capacitado em operar o equipamento e analisar os resultados.

# 6. Exemplo prático

## Análise da água de um ribeirão

A	B	C	D	E	F	G	H	I
No.	Peakname	Ret.Time min	Area $\mu\text{S}^*\text{min}$	Amount ppm	Type	Height $\mu\text{S}$	Rel.Area %	Resolution
1	Fluoride	3,173	0,1046	0,9142	BMB <sup>^</sup>	0,789	20,33	1,37
2	Acetate	3,500	0,0074	1,3448	bMB	0,044	1,44	4,13
3	Chloride	4,640	0,1360	1,4838	BMB <sup>^</sup>	0,724	26,43	2,68
4	Nitrite	5,470	0,0538	0,9932	BMB	0,232	10,45	3,83
5	Bromide	6,893	0,0325	0,9218	BMB	0,128	6,32	1,92
6	Nitrate	7,750	0,0550	1,1362	BMB <sup>^</sup>	0,165	10,70	2,38
7	n.a.	8,807	0,0012	n.a.	BMB	0,005	0,23	0,91
8	n.a.	9,360	0,0038	n.a.	BMB	0,008	0,74	1,46
9	Phosphate	10,430	0,0242	0,9749	BMB	0,049	4,70	3,79
10	Sulfate	13,010	0,0648	1,0053	BMB	0,142	12,60	n.a.
11	n.a.	16,097	0,0073	n.a.	BM	0,016	1,43	n.a.
12	n.a.	16,640	0,0239	n.a.	MB	0,026	4,64	n.a.
<b>Total:</b>			<b>0,5146</b>	<b>8,7741</b>		<b>2,329</b>	<b>100,00</b>	

6,8 ppm, -0,14 Area [ $\mu\text{S}^*\text{min}$ ]

Integracion / Calibration / Peak Analysis / SST / Summary / Audit Trail

Iniciar Chromeleon - [HIDR...]

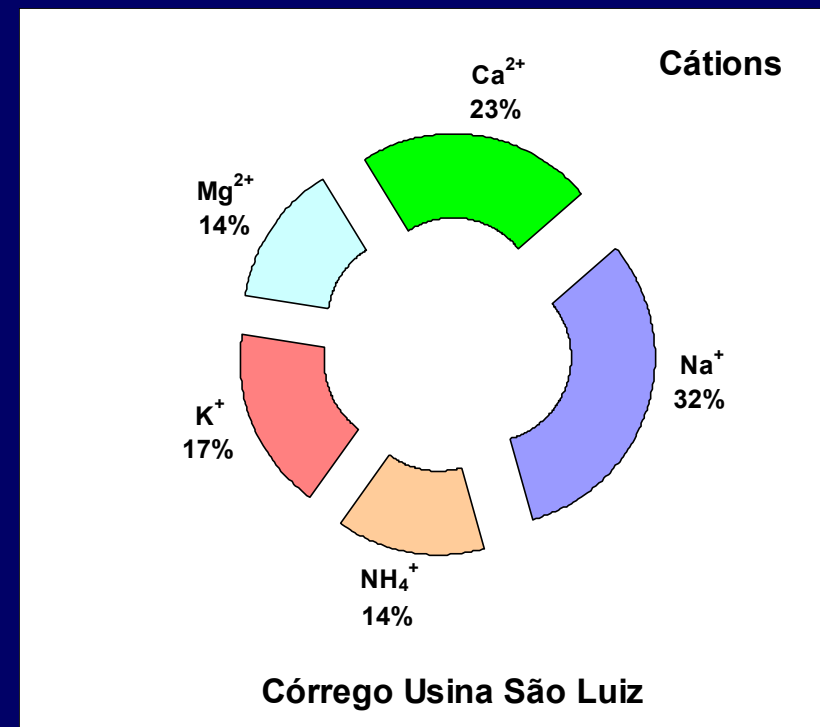
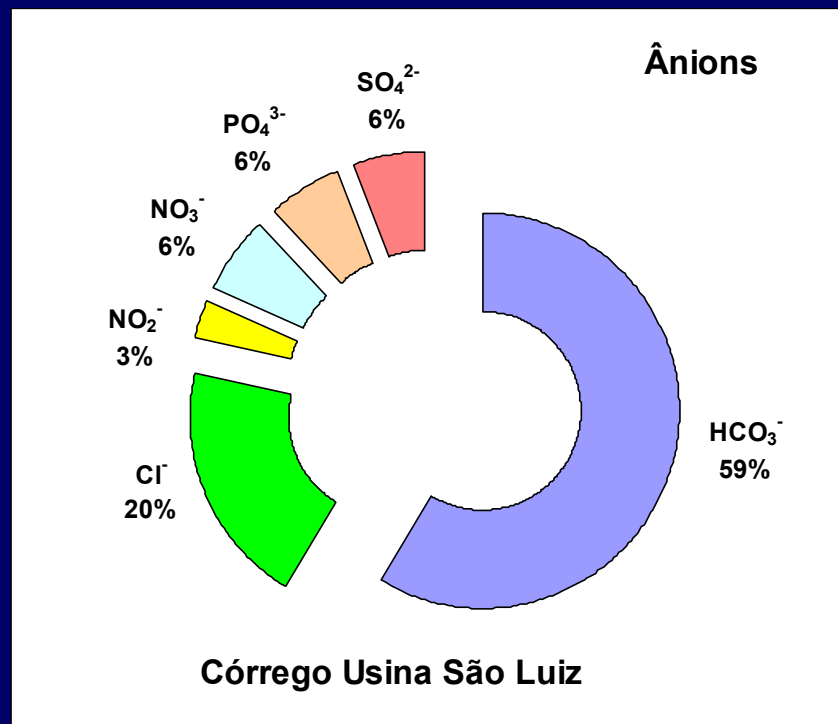
# 6. Exemplo prático

## Análise da água de um ribeirão

Córrego USL	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
24/05/05	6,03	3,50	1,00	0,25	0,11		0,31	0,42	0,05	1,53	0,14	0,32
17/08/05	5,42	0,50	0,08		0,38	0,80		0,35		0,15	0,12	0,30
21/10/05	5,33	4,00	0,61		1,67		1,08	0,30	0,30	0,70	0,29	1,31
23/10/05	5,56	6,00	1,04		0,81	0,09	0,64	1,26		0,77	0,24	1,31
25/10/05	5,63	3,50	0,37				0,38	0,32		0,55	0,23	0,69
08/12/05	4,82	0,50	0,30	0,03	0,10	0,26	0,80	0,46		0,36	0,20	0,70
19/12/05	4,34		0,45		0,10	0,20	0,40	0,30		0,33	0,11	0,34
03/01/06	3,91		0,45		0,02	0,30	0,60	0,32	0,16		0,16	0,43
09/01/06	5,04	1,44	0,36	0,02		0,15	0,17	0,20		0,32	0,27	0,49
23/01/06	5,53	1,90	0,05	0,03	0,08	0,35	0,12	0,36		0,20	0,18	0,50
07/02/06	5,76	2,16	0,17				0,09	0,40		0,24	0,12	0,38
20/02/06	4,93	0,11	0,15	0,07	0,11	0,92	0,04	0,10		0,21	0,33	0,40
06/03/06	5,06	1,30	0,42		0,09	0,30	0,40	0,42	0,16	0,28	0,12	0,53
13/03/06	5,05	1,50	0,33		0,03	0,15	0,12	0,39		0,10	0,12	0,33
24/03/06	5,19	1,30	0,32	0,20	0,13	0,20	0,20	0,40		0,32	0,14	0,32
08/04/06	4,93	1,50	0,40	0,12	0,15	0,35	0,40	0,30		0,22	0,30	0,42
24/04/06	5,73	3,60	0,60		0,03	0,15	0,06	0,60		0,18	0,28	0,45
08/05/06	5,41	3,80	1,15	0,01	0,02	0,90	0,32	1,10	0,12	0,61	0,34	0,73
	mg/L	2,29	0,46	0,09	0,26	0,37	0,36	0,44	0,16	0,42	0,20	0,55

# 6. Exemplo prático

## Química da água do ribeirão



HIDROGEOQUÍMICA

Obrigado !

Isótopos Estáveis