

Graphical Abstract: Cyanide determination using ion chromatography with amperometric detection by flow analysis using gas-diffusion

ESTRATÉGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE CIANETO EM ÁGUAS POR ANÁLISE EM FLUXO E CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Mikhael Kimitoshi Abe^{1,2*}, Jorge Cesar Masini^{1*}, Eduardo Simões^{2*}

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP

2 – Laboratório de Aplicações, Metrohm Brasil, São Paulo, SP

mikhael.abe@metrohm.com.br

Resumo: O íon cianeto (CN^-) é um importante parâmetro de controle ambiental e de saúde devido ao seu potencial tóxico. Neste trabalho foram estudadas abordagens de análise em fluxo acoplada a cromatografia de íons com detecção amperométrica para a determinação do cianeto. Foram estudadas as interferências de outros ânions comumente presentes em amostras de interesse ambiental e de saúde na quantificação de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ de CN^- em matriz aquosa. Através da adaptação de um sistema de diálise convertido em sistema de difusão gasosa foi obtida uma recuperação média de $98 \pm 1\%$ de cianeto. Os limites de detecção e quantificação foram estimados em $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados demonstraram que o sistema em fluxo acoplado à separação cromatográfica com detecção amperométrica confere boa seletividade para determinação de cianeto.

Palavras-chave: cianeto; análise em fluxo; cromatografia de íons; difusão gasosa; análises de águas

Strategies for cyanide determination in waters by flow analysis and ion chromatography

Abstract: Cyanide (CN^-) is a parameter of interest for environmental and health controls due to its toxic potential. In this work, flow analysis approaches coupled with ion chromatography and amperometric detection were studied for cyanide determination. The effect of interfering anions commonly present in environmental samples were evaluated in the quantification of $70 \mu\text{g L}^{-1}$ CN^- in aqueous matrix. Using a dialysis system converted into a gas-diffusion system, a mean recovery of $98 \pm 1\%$ was achieved. The limits of detection and quantification were estimated as $6.7 \mu\text{g L}^{-1}$ and $10.0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The results demonstrated that the flow-system coupled to chromatographic separation and amperometric detection provided good selectivity for cyanide determination.

Keywords: cyanide; flow analysis; ion chromatography; gas-diffusion; water analysis

Introdução

O ânion monovalente de cianeto consiste em um átomo de carbono ligado a um átomo de nitrogênio através de uma tripla ligação. Sua ocorrência pode ser natural ou resultante de processos industriais. Sob a forma do ácido cianídrico, HCN, pode ser encontrado na atmosfera terrestre, oriundo de processos vulcânicos e de queima de biomassa. Biologicamente, é encontrado em pelo menos duas mil espécies de plantas na forma de glicosídeos com funções imunológicas.¹⁻⁴

O cianeto é conhecidamente tóxico, sendo letal mesmo quando a exposição ocorre a baixas concentrações. Através de ligação com a enzima citocromo oxidase mitocondrial, a respiração celular é inibida provocando morte por sufocamento. Os efeitos clínicos são observados em menos de um minuto após a inalação e em alguns minutos no caso de ingestão.⁵⁻⁷

No Brasil, a portaria 2914 do Ministério da Saúde define valores máximos permitidos de 0,07 mg L⁻¹ (70 µg L⁻¹) de cianeto para potabilidade de águas.⁸ Com relação aos efluentes, a resolução 430 (357) do Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, define como valores padrão máximos de 1 mg L⁻¹ (1000 µg L⁻¹) de cianeto total e de 0,2 mg L⁻¹ (200 µg L⁻¹) de cianeto livre (destilável por ácidos fracos) para o lançamento de efluentes.⁹

Devido a sua alta toxicidade em baixas concentrações, diversas estratégias analíticas têm sido desenvolvidas para quantificar as concentrações destas espécies em águas e efluentes. Métodos oficiais incluem titulação, espectrometria, potenciometria, análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica,² sendo os métodos mais comuns os espectrofotométricos. Trabalhos recentes têm explorado o uso de sensores baseados em nanopartículas de ouro (AuNP's) para a detecção de ânions em águas contaminadas aproveitando as promissoras seletividade e sensibilidade destes materiais.^{6, 10}

Em um contexto em que metodologias de estado-da-arte ainda carecem de mão-de-obra especializada e instrumentações estabelecidas, o desenvolvimento de uma estratégia simples e robusta de preparo de amostra em fluxo, associada a uma técnica analítica seletiva como a cromatografia iônica com detecção amperométrica, pode ser de grande interesse às agências reguladoras ambientais, bem como aos prestadores de serviços de análises químicas.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar metodologia automatizada para a determinação de cianeto usando análise em fluxo combinada com cromatografia de íons e detecção amperométrica.

Experimental

Instrumentação

Para as avaliações das estratégias em fluxo foi utilizado um autoamostrador modelo 858 *Professional Sample Processor* (Metrohm). Neste amostrador foi posicionada uma célula de difusão gasosa com membrana hidrofóbica de PTFE. Para a separação de cianeto de outros interferentes iônicos foi usado um cromatógrafo modelo 930 *Compact IC Flex* (Metrohm), coluna de troca aniônica *Metrosep A Supp 10* (Metrohm) de 100 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno.

A fase móvel utilizada foi composta de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e EDTA 0,007 mmol L⁻¹. Para a quantificação de cianeto foi usado um detector amperométrico modelo *IC Amperometric Detector* (Metrohm). Neste detector foi usada uma célula eletroquímica feita em PEEK (poli éter éter cetona) de geometria do tipo *wall-jet*, composta por um eletrodo de referência sólido Pd|PdO|OH⁻ (0,1 mol L⁻¹) (E = -0,038V vs. Ag|AgCl|KCl (3 mol L⁻¹)), um eletrodo auxiliar de aço inox e um eletrodo de trabalho de prata (Ag) com 3 mm de diâmetro potencial fixo de 0,0 V. Equipamentos e resultados analíticos foram controlados e processados através do software de cromatografia *MagIC Net 3.3*[®] (Metrohm) instalado em um microcomputador (Dell).

Estudos de interferência aniônica

Para avaliação de potenciais interferentes aniônicos foram estudados ânions comumente presentes em amostras aquosas de interesse ambiental e de saúde pública. Foram estudados seus efeitos na determinação de cianeto e em três níveis de concentração (em mol L⁻¹) denominados C1, C2 e C3. Para cada nível, analisado em triplicata, a concentração do interferente presente foi 10, 100 e 1000 vezes maior que a concentração máxima (em mol L⁻¹) permitida do íon cianeto em água potável, segundo os parâmetros de potabilidade de águas no Brasil que é de 70 µg L⁻¹, ou 2,7 × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra esquematicamente uma configuração onde um volume aproximado de 3 mL de amostra foi bombeado para a alça de 200 µL (injetor 1) em vazão de 0,3 mL min⁻¹. Após 1 minuto, o injetor 1 mudou para posição de injeção, injetando o volume de amostra no percurso analítico, no qual é transportado por um fluxo de água a 0,3 mL min⁻¹ até um ponto de confluência onde se mistura com uma solução de ácido sulfúrico 1 mol/L (pH<1) bombeada com uma vazão de 0,3 mL min⁻¹. A mistura de amostra e solução ácida foi passada por um capilar em espiral para homogeneização e chegou até a célula de difusão gasosa equipada com uma membrana hidrofóbica de PTFE. Na célula, o gás cianídrico (HCN) difundiu até uma solução aceptora alcalina (pH = 12,7) de composição idêntica à fase móvel. Esta solução aceptora foi então bombeada em vazão de 0,3 mL min⁻¹ por intervalos variados de tempo até a válvula de injeção do cromatógrafo. Foram usados capilares de 0,5 mm de diâmetro interno e mangueiras de 0,76 mm de diâmetro interno nas bombas peristálticas.

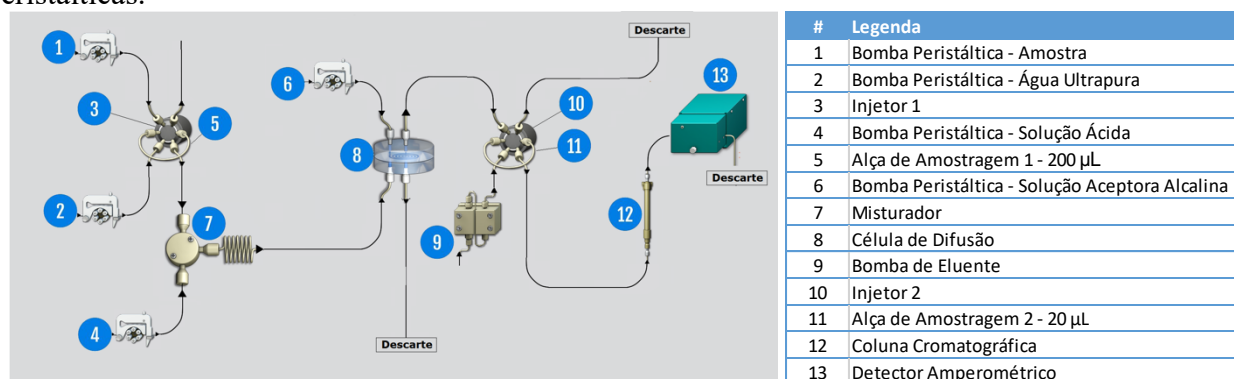


Figura 1: Esquema de acidificação, difusão gasosa e cromatografia em fluxo

Nas condições descritas na Figura 1 foi realizado um teste de otimização para obtenção do maior sinal analítico do íon cianeto no detector amperométrico. Com as bombas peristálticas funcionando continuamente, variou-se os tempos entre a injeção de amostra bruta no injetor 1 e a injeção de solução aceptora no injetor 2. As áreas (nA x min) do pico de cianeto foram monitoradas e chegou-se ao tempo ótimo de 65 segundos conforme mostrado na Figura 2.

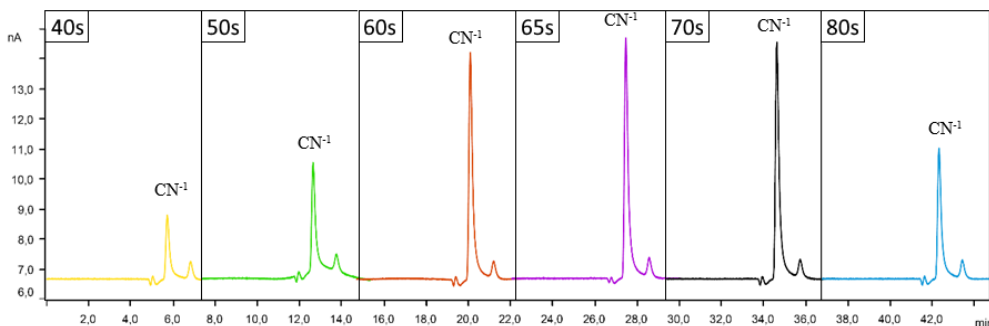


Figura 2: Cromatogramas de padrão $70 \mu\text{g L}^{-1}$ de CN^- obtidos variando-se o tempo decorrido entre a injeção na válvula 1 e a injeção na válvula 2 do cromatógrafo

Após a otimização, foi construída uma curva analítica de cianeto nas concentrações de 10 a $130 \mu\text{g L}^{-1}$ cuja equação da reta foi dada por: Área do Pico (nA x min) = $0,0341 \times [\text{CN}^-] (\mu\text{g L}^{-1}) - 0,0004$. Obteve-se um coeficiente de correlação linear de 0,9996 (Figura 3). Os limites de detecção e quantificação baseados nos parâmetros de calibração com intervalo de confiança de 95% foram de $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

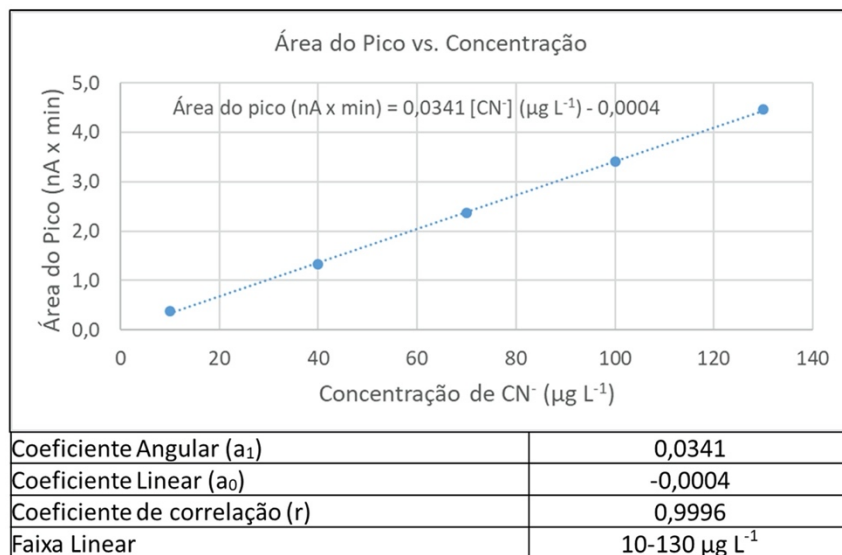


Figura 3: Curva analítica de cianeto

Em seguida foram determinadas as taxas de recuperação de cianeto nas amostras-teste em presença da interferência aniônica (Tabela 1). A recuperação média de cianeto foi de 98,5% para o nível C1, 98,0% para o nível C2 e 96,4% no nível C3 de presença dos interferentes aniônicos.

Tabela 1: Concentrações de interferentes e taxas de recuperação obtidas para uma solução 70 µg L⁻¹ de cianeto no sistema de difusão gasosa em fluxo seguido de cromatografia iônica

(n=3)	Nível C1 (2,5 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)			Nível C2 (2,5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)			Nível C3 (2,5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)		
	[CN ⁻] µg L ⁻¹	Rec %	DR. %	[CN ⁻] µg L ⁻¹	Rec %	DR. %	[CN ⁻] µg L ⁻¹	Rec %	DR. %
Fluoreto	70,5±1,7	100,7	0,7	66,9±2,2	95,6	-4,4	69,7±0,6	99,6	-0,4
Nitrato	73±6,1	104,3	4,3	68,2±0,5	97,4	-2,6	68,2±0,7	97,4	-2,6
Nitrito	70,3±0,5	100,4	0,4	67,4±1	96,3	-3,7	68,6±0,1	97,9	-2,1
Bromato	66,6±0,2	95,1	-4,9	67,7±0,7	96,8	-3,2	65,2±2,5	93,1	-6,9
Clorito	66,7±0,3	95,3	-4,7	67±1	95,7	-4,3	55,4±2,7	79,2	-20,8
Cloreto	66,9±0,7	95,6	-4,4	67,7±0,2	96,7	-3,3	65,2±1,5	93,1	-6,9
Sulfato	66,8±0,6	95,4	-4,6	67,1±0,5	95,8	-99,2	67,1±0,8	95,9	-4,1
Sulfeto	70,5±1,0	100,6	0,6	70,4±0,6	100,6	0,6	73,5±0,4	104,9	4,9
Brometo	72,5±1,7	103,6	3,6	74,2±0,8	106,0	6,1	69,3±3,1	98,9	-1,1
Clorato	67,9±3,2	97,0	-3,0	65,3±0,4	93,3	-6,7	66±3,0	94,3	-5,7
Tiosulfato	65,5±3,7	93,6	-6,4	70,4±1,1	100,5	0,5	71,1±1,2	101,6	1,6
Fosfato	70,3±0,6	100,4	0,4	71±0,8	101,4	1,4	70,5±0,2	100,7	0,7
Média	69±1,7	98,5	-1,5	68,6±0,8	98,0	-2,0	67,5±1,4	96,4	-3,6

[CN⁻] = Concentração de cianeto e estimativa do desvio determinados em µg L⁻¹; Rec = Recuperação média em %; DR = Desvio relativo médio em %

Conclusões

Os resultados do estudo demonstraram que a abordagem em fluxo proposta para a determinação de cianeto é potencialmente viável na presença de interferentes aniônicos. O acoplamento da difusão gasosa a um sistema cromatográfico com detecção amperométrica conferiu seletividade ao método frente à diversos níveis de concentração dos ânions comumente encontrados em amostras ambientais. Estas observações tornam a abordagem promissora para objetivos de estudo e monitoramento de cianeto em ambientes aquáticos.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Química Analítica Ambiental do IQ/USP e a Metrohm Brasil pela infraestrutura e recursos disponibilizados para a realização deste estudo.

Referências

- Gavrilov, A. V.; Druzhinin, A. A.; Zakharov, K. I.; Ishutin, V. A.; Nemkov, S. A.; Pushkin, I. A.; *J. Anal. Chem.* **2005**, *60*, 1029–1034
- Ma, J.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *673*, 117–125
- Osborn, A. E.; *Plant Cell* **1996**, *8*, 1821–1831
- Jackson, R.; Logue, B. A.; *Anal. Chim. Acta* **2017**, *960*, 18–39
- Zacharis, C. K.; Tzanavaras, P. D.; Voulgaropoulos, A. N.; Karlberg, B.; *Talanta* **2009**, *77*, 1620–1626
- Kim, M. H.; Kim, S.; Jang, H. H.; Yi, S.; Seo, S. H.; Han, M. S.; *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4712–4716
- Hamel, J.; *Crit. Care Nurse* **2011**, *31*, 72–82
- Ministério da Saúde; Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. *Diário Of.* **2017**
- Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente; RESOLUÇÃO 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. *Diário Of.* **2011**
- Fang, C.; Dharmarajan, R.; Megharaj, M.; Naidu, R.; *Trends Anal. Chem.* **2017**, *86*, 143–154