

Validação do método analítico de determinação de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , e Mn^{2+} e Cr^{3+} através da técnica de RMN no domínio do tempo por CPMG.

Juliana Soares da Silva Burato*, Bruna Ferreira Gomes, Luiz Alberto Colnago.

1. Estudante de IC do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; *julianaburato@iqsc.usp.br
2. Estudante de Doutorado do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo;
3. Pesquisador da Embrapa Instrumentação;

Palavras Chave: Validação, Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo, Íons paramagnéticos.

Introdução

A validação de métodos analíticos visa estabelecer as regiões confiáveis de trabalho, determinando parâmetros tais como limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa de linearidade e sensibilidade[1].

A ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) mostrou-se uma técnica muito eficaz para quantificação de íons paramagnéticos, pois não necessita de pré-tratamento da amostra, o que reduz erros nas medições[2, 3]. A técnica faz uso da sequência de pulsos conhecida por CPMG (Carl-Purcell-Melbourne-Gill) a qual mede a constante de relaxação transversal (T_2) do núcleo de ^1H . Uma vez em solução aquosa, os elétrons desemparelhados dos íons paramagnéticos interagem com o núcleo de ^1H do solvente, tornando o processo de relaxação mais rápido. A variação de T_2 é inversamente proporcional à concentração desses íons, permitindo a construção de uma curva de calibração. Essa técnica é conhecida por relaxometria.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi validar a técnica de relaxometria para a determinação dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} em soluções eletrolíticas.

Resultados e Discussão

Para os cálculos dos parâmetros de validação do método de relaxometria foi utilizado o nível de confiança de 95% (Tabela 1). Para cada íon foram feitas 7 curvas de calibração, dessa forma o valor de $t(95\%)$ (Student) utilizado foi de 2,447.

Para o cálculo do LD e do LQ foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{LD} = X + ts \quad (1)$$

$$\text{LQ} = X + 10s \quad (2)$$

Onde X é média dos valores dos brancos e s é o desvio padrão dos brancos (7 medidas).

A sensibilidade do método é determinada pelo coeficiente angular do ajuste linear da curva de calibração.

As soluções de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} foram preparadas conforme soluções eletrolíticas utilizadas na eletrodeposição dos correspondentes metais[3-6].

As equações dos ajustes lineares para as curvas de calibração para os íons Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{2+} são apresentadas nas Equações 3 a 6, respectivamente. São apresentadas na Figura 1.

$$R_2 = (0,424 \pm 0,001) + (572 \pm 3)[\text{Ni}^{2+}] \quad (3)$$

$$R_2 = (0,402 \pm 0,002) + (1401 \pm 8)[\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

$$R_2 = (0,420 \pm 0,018) + (7370 \pm 158)[\text{Cr}^{3+}] \quad (5)$$

$$R_2 = (0,465 \pm 0,013) + (31487 \pm 282)[\text{Mn}^{2+}] \quad (6)$$

R_2 (s^{-1}) é o inverso de T_2 e a concentração dos íons é data em mol L^{-1} .

A técnica apresentou LD com grandeza próxima a 10^{-6} mol L^{-1} e LQ próximos a 10^{-5} mol L^{-1} . O íon Mn^{2+} apresentou maior sensibilidade uma vez que este apresenta um maior número de elétrons desemparelhados.

Tabela 1. Parâmetros para validação do método de relaxometria.

Íon	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}
LD (mol L^{-1})	$3,8 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-7}$
LQ (mol L^{-1})	$1,6 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-6}$
Sensibilidade ($\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$)	572 ± 3	1401 ± 8	7370 ± 158	31487 ± 282
Faixa de linearidade (mol L^{-1})	$1,6 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-2}$

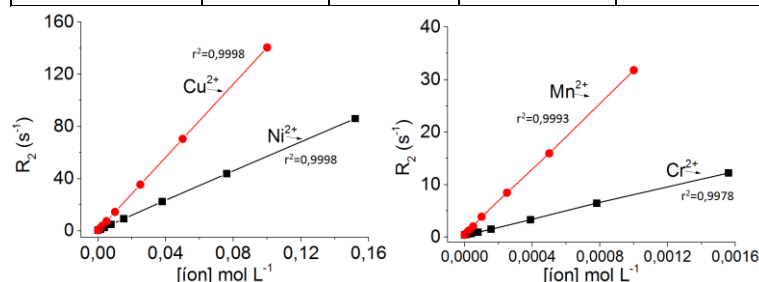


Figura 1. Curvas de calibração.

Conclusões

Com a validação do método foi possível determinar os limites de detecção e quantificação, a sensibilidade e a faixa de linearidade da técnica de relaxometria para diferentes íons paramagnéticos. A técnica se mostrou muito eficiente para a quantificação a baixas concentrações ($\approx 10^{-5}$ mol L^{-1}).

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida (Processo: 134696/2014-0) e à FAPESP (Processo: 2012/22281-9).

[1] ISO/IEC 17025:1999, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, International Organization for Standardization, ISO, Geneva, Switzerland, 1999.

[2] L.M.S. Nunes, P.F. Cobra, L.F. Cabeça, L.L. Barbosa, L.A. Colnago, Analytical Chemistry, 84 (2012) 6351.

[3] B.F. Gomes, L.M.S. Nunes, C.M.S. Lobo, L.F. Cabeça, L.A. Colnago, Analytical Chemistry, 86 (2014) 9391.

[4] A. Chiba, K.a.O. Kitamura, T., Surface and Coatings Technology, 27 (1986) 83.

[5] G. Saravanan, S. Mohan, Corrosion Science, 51 (2009) 197.

[6] P. Ilea, I.C. Popescu, M. Urda, L. Oniciu, Hydrometallurgy, 46 (1997) 149.