



*Instituto de Química*

"DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS CONJUGADOS COM A  
CROMATOGRAFIA DE GÁS PARA A ANÁLISE DE  
COMPOSTOS INORGÂNICOS"

*Nivaldo Baccan*

*Tese de Mestrado*

*Orientador: Prof. Dr. Miguel Wiernik*

CAMPINAS

1975

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

"If a man will begin with certainties  
he shall end in doubts; but if he will  
be content to begin with doubts he  
shall end in certainties."

Francis Bacon

a meus pais, pela dedicação  
a minha esposa, pela compreensão  
ã Melissa, minha filhinha.

## AGRADECIMENTOS

- o autor agradece ao Prof. Dr. Miguel Wiernik pela contínua assistência e orientação prestada no decorrer deste trabalho;
- sou grato ao Prof. Dr. J. W. Martins pelas sugestões e discussões sobre as extrações em fase única;
- ao Sr. Roberto Siqueira de Camargo pela execução de alguns espectros de massa dos quelatos sólidos;
- ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- à Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo auxílio concedido para a aquisição do material radioativo utilizado;
- a todos os colegas de trabalho, do Instituto de Química, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio e incentivo.



# ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO.....	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
Antecedentes Bibliográficos e Discussão Preliminar.....	5
II.1 A Cromatografia de Gás.....	5
II.2 A Espectometria de Massa.....	7
II.2.1 Descrição da Técnica.....	7
II.2.2 Uso do Analisador de Massa Quadrupolar com o Cromatógrafo de Gás.....	10
II.3 Métodos Nucleares.....	11
II.3.1 Detetores de Radiação.....	12
II.3.2 Aplicações Analíticas.....	13
II.4 Compostos Inorgânicos Voláteis.....	14
II.4.1 Cromatografia de Metais Vaporizados.....	14
II.4.2 Derivados Metálicos.....	15
II.5 Considerações Sobre os Quelatos de Beta-Dicetonas	16
II.5 Preparação de Beta-Dicetonatos.....	19
II.6.1 Preparação em Sistema Bifásico.....	19
II.6.2 Preparação em Fase Única.....	20
II.7 Cromatografia de Gás de Quelatos de Beta-Dicetonas	21
II.8 Determinação de Beta-Dicetonatos Por Meio da Es- pectrometria de Massa.....	33
II.9 Métodos Conjugados Para a Análise de Beta-Diceto- natos.....	34
II.9.1 Cromatografia de Gás e Espectroscopia de Emissão Atômica.....	34

II.9.2 Cromatografia de Gás e Espectrometria de Massa.....	35
II.9.3 Cromatografia de Gás e Métodos Nucleares	36

### CAPÍTULO III

Parte Experimental.....	38
III.1 Equipamento Utilizado.....	38
III.2 Material Utilizado.....	38
a. Ligantes.....	38
b. Reagentes.....	39
c. Solventes.....	39
d. Colunas Cromatográficas.....	39
III.3 Síntese e Purificação dos Complexos.....	40
a. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .....	40
b. $\text{Al}(\text{acac})_3$ .....	40
c. $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	40
d. $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	40
e. $\text{Al}(\text{tfa})_3$ .....	40
f. $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ .....	40
g. $\text{Cr}(\text{hfa})_3$ .....	40
h. $\text{Al}(\text{hfa})_3$ .....	40
i. $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ .....	40
III.4 Ponto de Fusão dos Quelatos Purificados.....	41
III.5 Isótopo Radioativo de Crômio.....	41
III.6 Espectros Infra-vermelho dos Complexos.....	41
III.7 Preparação das Colunas Para o Cromatógrafo de Gás	42
III.8 Sínteses dos Complexos de Crômio Durante o Proce- so de Formação e Extração de Quelatos com Isóto- pos Radioativos.....	43
III.8.1 Preparação das Soluções 0,1M de Cada Li- gante.....	43
III.8.2 Estudo da Formação da Fase Única.....	44
III.8.3 Extração Homogênea de Crômio Usando Tra- çador.....	44

	Página
III.8.4 Formação e Extração de Crômio no Sistema Bifásico Usando Traçador.....	45
III.8.5 Estudo Sobre a Solubilidade do $\text{CrCl}_3$ em Função do pH.....	45
III.8.6 Influência do pH Sobre a Solubilidade do $\text{CrCl}_3$ em Fase Única.....	47

## CAPÍTULO IV

### Resultados e Discussões

IV.1 Cromatografia de Gás e Espectrometria de Massa dos Quelatos de $\text{Al(III)}$ , $\text{Fe(III)}$ e $\text{Cr(III)}$ .....	48
IV.1.1 Estudo dos Acetilacetatonatos.....	48
IV.1.2 Estudo dos Trifluoroacetilacetatonatos....	56
IV.1.3 Estudo dos Hexafluoroacetilacetatonatos...	63
IV.2 Formação dos Quelatos Metálicos e sua Extração com Solventes.....	69
IV.2.1 Introdução.....	69
IV.2.2 Procedimento Para o Cálculo da Porcentagem de Crômio Extraído.....	72
IV.2.3 Reação e Extração de Crômio-51, Usando uma Solução de Crômio Não Radioativo como carregador; Extração em Fase Única e em Duas Fases.....	72
IV.2.4 Estudos Por Cromatografia de Gás dos Extratos Benzênicos de $\text{Cr(tfa)}_3$ e $\text{Cr(fod)}_3$	75
a. Cromatografia de Gás do $\text{Cr(tfa)}_3$ .....	75
b. Cromatografia de Gás do $\text{Cr(fod)}_3$ .....	76
IV.2.5 Detecção de $\text{Cr(tfa)}_3$ e $\text{Cr(fod)}_3$ com um Detetor de Cintilação, Após a Eluição de um Cromatógrafo de Gás.....	78

## CAPÍTULO V

Conclusões.....	80
-----------------	----

<u>APÊNDICE A</u> .....	82
<u>REFERÊNCIAS</u> .....	139

FIGURAS

Fig. 1	Esquema de um Cromatógrafo de Gás.....	86
Fig. 2	Processo de Separação.....	86
Fig. 3	Diagrama Esquemático de um Espectrômetro de Massa de Focalização Magnética.....	87
Fig. 4	Diagrama Funcional de um Espectrômetro de Massa Quadrupolar.....	87
Fig. 5	Separador de Vidro de "difusão por jato".....	88
Fig. 6	Detetor de Cintilação.....	88
Fig. 7	Diagrama Esquemático do Sistema Conjugado Cromatógrafo de Gás/Métodos Nucleares.....	89
Fig. 8	Espectro Infra-vermelho do $\text{Al}(\text{acac})_3$ em KBr...	90
Fig. 9	Espectro Infra-vermelho do $\text{Al}(\text{tfa})_3$ em KBr....	91
Fig.10	Espectro Infra-vermelho do $\text{Al}(\text{hfa})_3$ em KBr....	92
Fig.11	Espectro Infra-vermelho do $\text{Cr}(\text{acac})_3$ em KBr...	93
Fig.12	Espectro Infra-vermelho do $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ em KBr....	94
Fig.13	Espectro Infra-vermelho do $\text{Cr}(\text{hfa})_3$ em KBr....	95
Fig.14	Espectro Infra-vermelho do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em KBr...	96
Fig.15	Espectro Infra-vermelho do $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ em KBr....	97
Fig.16	Espectro Infra-vermelho do $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ em KBr....	98
Fig.17	Ampôla de Reação.....	99
Fig.18	Tubo de Contagem.....	99
Fig.19	Separação Parcial de Uma Mistura de Acetilacetatos de $\text{Fe}(\text{III})$ , $\text{Al}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ .....	100
Fig.20	Cromatogramas de Quelatos Metálicos de Acetilacetona.....	101
Fig.21	Cromatograma Mostrando a Separação de uma Mistura de Acetilacetato de Fe, Al e Cr.....	102
Fig.22	Cromatograma Mostrando a Separação de uma Mistura de Acetilacetato de Al, Cr e Fe.....	103

Fig.23	Espectro de Massa de Amostras Sólidas de Quela tos de Acetilacetona.....	104
Fig.24	Separação de uma Mistura de Acetilacetona no Cromatógrafo Acoplado com o Espectrômetro de Massa.....	105
Fig.25	Espectro de Massa de Amostras Gasosas de Ace- tilacetona Eluídos de um Cromatógrafo de Gás.....	106
Fig.26	Cromatogramas Sucessivos Mostrando a Decomposi- ção do $Al(acac)_3$ .....	107
Fig.27	Adsorção do Quelato de Alumínio Numa Coluna Cro- matográfica .....	108
Fig.28	Cromatogramas de Trifluoroacetilacetona em Clorofórmio.....	109
Fig.29	Cromatograma de uma Mistura de Trifluoroacetil- acetona de Al, Cr e Fe.....	110
Fig.30	Cromatogramas de Quelatos Metálicos de $H(tfa)_3$ .....	111
Fig.31	Espectro de Massa de Amostras Sólidas de Quela- tos de Trifluoroacetilacetona.....	112
Fig.32	Curva de Eluição e Espectro de Massa do $Cr(tfa)_3$ .....	113
Fig.33	Curva de Eluição e Espectro de Massa do $Fe(tfa)_3$ .....	114
Fig.34	Curva de Eluição e Espectro de Massa de uma Mis- tura de $Fe(tfa)_3$ e $Cr(tfa)_3$ .....	115
Fig.35	Cromatogramas Sucessivos de $Al(tfa)_3$ .....	116
Fig.36	Curva de Eluição e Espectro de Massa do $Al(tfa)_3$ .....	117
Fig.37	Cromatogramas de Amostras de Hexafluoroacetil- acetona em $CCl_4$ .....	118
Fig.38	Separação de Hexafluoroacetilacetona.....	119
Fig.39	Separação de Hexafluoroacetilacetona.....	120
Fig.40	Análise de uma Mistura de Hexafluoroacetilace- tona de Al, Cr e Fe.....	121
Fig.41	Espectro de Massa de Amostras Sólidas de Quela- tos de Hexafluoroacetilacetona.....	122
Fig.42	Curva de Eluição e Espectro de Massa do $Cr(hfa)_3$ .....	123
Fig.43	Curva de Eluição e Espectro de Massa do $Al(hfa)_3$ .....	124

Fig.44	Eluição de $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ em $\text{CCl}_4$ .....	125
Fig.45	Espectros de Massa do $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ Eluído do Cromatógrafo, Tirados nas Posições Assinaladas no cromatograma.....	126
Fig.46	Espectros de Massa do $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ eluído do Cromatógrafo, Tirados nas Posições Assinaladas no Cromatograma.....	127
Fig.47	Cromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ Formado e Extraído em Fase Única.....	128
Fig.48	Cromatograma de Amostras de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	129
Fig.49	Cromatogramas de Amostras de $\text{Cr}(\text{fod})_3$ Formado e Extraído em Fase Única.....	130
Fig.50	Cromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{fod})_3$ Extraído em Duas Fases.....	131
Fig.51	Cromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{fod})_3$ Extraído em Duas Fases.....	132
Fig.52	Isômeros Cis-Trans do $\text{Cr}(\text{fod})_3$ .....	133
Fig.53	Radiocromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{fod})_3$ Extraído em Fase Única.....	134
Fig.54	Radiocromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ Extraído em Fase Única.....	134
Fig.55	Cromatograma de uma Amostra de $\text{Cr}(\text{dpm})_3$ Formado e Extraído em Fase Única.....	135
Fig.56	Esquema da Produção de Padrões Por Diluição Transitória.....	136
Fig.57	Curva Para Correção de Geometria.....	137
Fig.58	Curva Para Correção do Tempo Morto do Detetor..	138

### TABELAS

Tabela I	Condições de Eluição de Alguns Derivados Metálicos Por Cromatografia de Gás.....	17
Tabela II	Condições de Eluição Por Cromatografia de Gás de Quelatos de Beta-Dicetonas.....	27

## Página

Tabela III	Derivados Metálicos Voláteis já Estudados por Cromatografia de Gás.....	32
Tabela IV	Aspecto da Solução de $\text{CrCl}_3$ em Vários pH....	46
Tabela V	Intensidade Relativa e Fragmentos de Acetilacetônatos a 20 eV.....	51
Tabela VI	Abundância Natural dos Isótopos de Al, Cr e Fe	53
Tabela VII	Intensidade Relativa dos Fragmentos de Tri-fluoroacetilacetônatos a 20 eV em Amostras Sólidas.....	58
Tabela VIII	Relação dos Picos dos Espectros de Massa do $\text{Al}(\text{tfa})_3$ Eluído do Cromatógrafo.....	61
Tabela IX	Intensidade Relativa dos Fragmentos dos Hexafluoroacetilacetônatos a 20 eV.....	66
Tabela X	Resultados da Reação e Extração de Crômio em Fase Única.....	73
Tabela XI	Resultados da Reação e Extração de Crômio em um Sistema Bifásico.....	74
Tabela XII	Diluições Para a Preparação de Curvas Para Correção de Geometria e Tempo Morto.....	85

## RESUMO

No presente trabalho desenvolvemos as técnicas de análise de compostos inorgânicos por meio da cromatografia de gás combinada com a espectrometria de massa ou com métodos nucleares.

As vantagens de se usar o cromatógrafo acoplado com um analisador de massa quadrupolar ou acoplado com um detetor de radiação de alta resolução, do tipo semicondutor, são discutidas.

Finalmente, estudamos a formação e extração por solventes, de quelatos metálicos, visando o aproveitamento para a injeção direta de uma alíquota da fase orgânica no cromatógrafo de gás e a posterior detecção por espectrometria de massa ou pelo detetor de radiação.

Incluimos uma extensa revisão bibliográfica do processo da cromatografia de gás aplicada à derivados metálicos voláteis, salientando o uso de beta-dicetonas e também uma breve descrição das três técnicas utilizadas neste estudo.



ABSTRACT

The application of gas chromatography combined with mass spectrometry or with nuclear methods for the analysis of inorganic compounds is studied.

The advantages of the use of a gas chromatograph coupled with a quadrupole mass spectrometer or with a high resolution radiation detector, are discussed.

We also studied the formation and solvent extraction of metal chelates; an aliquot of the organic phase was directly injected into the gas chromatograph and the eluted compounds were detected by mass spectrometry or, when radioactive, by nuclear methods.

An extensive review of gas chromatography applied to volatile metal derivatives is also included, pointing out the use of beta-diketonates. We also give a brief description of the three techniques that were used in this study.

## CAPÍTULO I

### Introdução

Desde que pequenas quantidades de impurezas ou traços de elementos podem afetar profundamente as propriedades químicas, físicas e biológicas dos sistemas em que se encontram, tornou-se necessário o desenvolvimento de métodos de análises de alta sensibilidade.

Praticamente todos os métodos instrumentais usados em análises inorgânicas estão sujeitas a interferências, isto é, as diferenças entre as propriedades físicas características de um determinado elemento ou composto que são comumente utilizadas como base de um método para sua análise (por exemplo, potencial de meia onda, massa isotópica, energia de radiação, etc.) são geralmente menores que o poder de resolução do instrumento.

Em determinações de alta sensibilidade, a matriz causa uma interferência considerável, e uma separação completa, ou pelo menos um enriquecimento dos elementos a serem determinados é necessária.

Atualmente dispõe-se de poucos métodos considerados específicos, como por exemplo a espectroscopia de emissão, de absorção e de fluorescência atômica, as quais já provaram que são técnicas sensíveis e seletivas para a análise de traços de alguns elementos.

Em termos da quantidade de informações obtidas numa determinada análise, estes métodos podem ser convenientemente classificados em métodos de análise monoelementar e multielementar. O método monoelementar apresenta condições ótimas na determinação de um único elemento com alta exatidão e precisão. Os métodos de análises multielementares possuem valores inestimáveis quando se requer informações sobre um grande número de elementos simultaneamente.

Somente na emissão atômica foi que os sistemas multielementares se difundiram através do método de registro fotográfico do espectro de emissão, porém este sistema deixou muito a desejar, devido a medidas e interpretações extremamente complicadas dos espectros fotográficos.

Os métodos clássicos de separações, aplicados em análises, tais como a precipitação fracionada e a extração seletiva com solventes,

são processos que requerem muito tempo, ainda que os métodos de extração tenham se tornado procedimentos de rotina em química analítica.

Métodos mais modernos, como troca-iônica e cromatografia em fase líquida além de serem métodos demorados, ainda diluem em demasia a amostra.

Por outro lado, a cromatografia em fase gasosa é um método rápido, sendo o tempo de separação da ordem de uns poucos minutos quando as condições de trabalho são escolhidas apropriadamente.

Simple de se operar, o cromatógrafo de gás separa os constituintes de uma mistura e muitas vezes fornece informações sobre a identidade de um composto pelos valores de retenção ou mediante o uso de alguns detetores específicos.

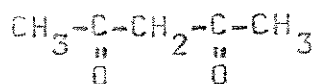
O único requisito para se aplicar este método é que os componentes da mistura que será analisada, sejam voláteis e apresentem suficiente estabilidade térmica na temperatura necessária para a separação.

A cromatografia de gás teve um êxito enorme em análises orgânicas, onde séries homólogas não podem ser separadas quimicamente, mas não é aplicável à maioria dos compostos inorgânicos devido a falta de volatilidade. Contudo, esta técnica já conseguiu se firmar em razão de alguns sucessos alcançados em análises inorgânicas tanto qualitativa quanto quantitativamente<sup>(1)</sup>.

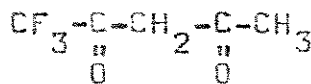
Estas vantagens que a cromatografia de gás possui em relação às outras técnicas de separação, tem despertado considerável interesse na sua aplicação em análises inorgânicas.

Em particular, a cromatografia de gás de quelatos metálicos de beta-dicetonas tem sido estudada por vários autores, pois estes complexos apresentam um potencial muito maior do que os conseguidos na separação de haletos e de compostos do tipo metal-carbonilos.

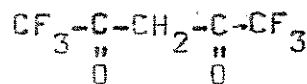
Os principais quelatos investigados foram os formados com a acetilacetona e seus derivados fluorados, como por exemplo trifluoroacetilacetona e hexafluoroacetilacetona:



Acetilacetona  
H(acac)



Trifluoroacetylacetona  
H(tfa)



Hexafluoroacetylaceton  
H(hfa)

As beta-dicetonas são caracterizadas pelo equilíbrio: <sup>(20)</sup>



Na forma enólica existe um átomo de hidrogênio que pode ser deslocado por um metal, e um oxigênio cetônico que pode completar o anel e formar um quelato. As beta-dicetonas tendem a ser reagentes muito versáteis devido a facilidade com a qual se enolizam. As duplas ligações conjugadas na forma enólica levam à estabilização do anel quelato ciclo-hexanol.

Todos os trabalhos já realizados demonstraram que a cromatografia em fase gasosa é adequada para a determinação de alguns poucos elementos simultaneamente, mas quando se trata de amostras complexas o melhor que se pode esperar é uma espécie de separação em grupos, com vários elementos superpostos em cada pico. Devido a não especificidade dos detetores geralmente usados em cromatografia de gás, o efluente deve ser analisado por outros métodos. As diferentes frações podem ser mineralizadas e analisadas por métodos convencionais ou o efluente pode ser introduzido diretamente em um instrumento capaz de realizar a análise durante o tempo de emergência de cada pico.

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de métodos conjugados para análise de compostos inorgânicos, mediante a preparação de quelatos metálicos e o seu estudo com a ajuda do cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa ou a um detetor de radiação.

Também foi estudada a formação de complexos e a eficiência da extração com solvente, empregando um processo de extração em fase única <sup>(2)</sup>, comparando-a com o processo tradicional bifásico, visando o aproveitamento do processo para a injeção direta no cromatógrafo, dos complexos assim formados e extraídos.

Na primeira parte do trabalho, o efluente do cromatógrafo é introduzido na fonte de íons de um espectrômetro de massa Finnigan-1015, capaz de produzir um espectro útil completo em poucos segundos e que está equipado com um separador molecular, o qual é necessário para eliminar a maioria do gás de arraste do efluente do cromatógrafo.

Este método é excelente para a análise dos componentes principais e menores da amostra, porém a determinação de traços de elemento é mais difícil; o seu tratamento químico durante a preparação dos derivados voláteis pode introduzir impurezas que falsificariam notavelmente os resultados obtidos. Ainda que usando determinações em branco se consiga compensar as impurezas dos reagentes, o mesmo não ocorre com contaminações acidentais como as provenientes da própria poeira do ar ou minúsculos resíduos nos recipientes de reação.

Daí, podemos então utilizar métodos nucleares, processos nos quais a amostra é inicialmente ativada em um reator nuclear antes da preparação dos derivados voláteis e posteriormente mede-se a radiação gama dos grupos separados pelo cromatógrafo. Desta forma, somente os elementos presentes na amostra original serão determinados.

## CAPÍTULO II

### Antecedentes Bibliográficos e Discussão Preliminar

#### II. 1. A Cromatografia de Gás

A cromatografia de gás pode ser considerada como um método analítico que inclui a separação, identificação e determinação quantitativa dos componentes individuais da mistura analisada. Não discutiremos aqui os procedimentos analíticos que envolvem o tratamento independente da mistura de substâncias que está sendo analisada, mesmo antes ou após a separação cromatográfica.

O esquema de um cromatógrafo está representado na Fig.1. A parte essencial do cromatógrafo é a coluna; um tubo cheio de um adsorvente sólido ou de um suporte poroso inerte impregnado com um líquido não volátil (fase estacionária) através da qual flui uma corrente gasosa (gás de arraste).

Precedendo a coluna existe um dispositivo de injeção que permite introduzir e volatilizar a solução na corrente gasosa; ainda, a coluna é seguida de um detetor que mede geralmente uma propriedade física do gás que passa por ele. Sistemas eletrônicos possibilitam o controle das temperaturas do injetor, da coluna e do detetor e também a amplificação e registro do sinal fornecido pelo detetor. O gás de arraste é fornecido por um cilindro de gás comprimido ou diretamente por um gerador. Um fluxo constante é indispensável para que o tempo de retenção, assim como os sinais da maioria dos detetores sejam reproduzíveis e significativos.

Se as propriedades da fase estacionária forem adequadas para a separação e se a coluna fôr suficientemente longa para isto, os componentes da amostra serão completamente separados. A Fig. 2 mostra como ocorre o processo de separação de dois componentes numa coluna à medida que eluem.

A solução a ser analisada é introduzida na corrente do gás de arraste, o mais perto possível da entrada da coluna cromatográfica para evitar uma difusão em fase gasosa prejudicial à resolução da mistura.

A temperatura do injetor deve ser suficientemente elevada para assegurar uma vaporização rápida da solução, mas não muito alta a fim de evitar uma possível decomposição térmica. Em geral, ela é fixada ligeiramente acima da temperatura da coluna.

É na coluna que se efetua a separação dos constituintes da mistura injetada, e é dela que depende o sucesso da análise. A escolha de suas dimensões, da natureza e qualidade do suporte sólido e da fase estacionária é extremamente importante.

Os tubos que constituem a coluna podem ser de metal (aço inóx ou cobre), vidro ou teflon. A escolha do material será imposta pela natureza dos compostos analisados, que podem ser corrosivos ou não.

Por sua vez, o suporte sólido é constituído por uma matéria porosa inerte impregnada com uma quantidade mais ou menos grande de uma fase líquida estacionária.

A fim de se evitar certos efeitos catalíticos sobre a superfície deste suporte durante a eluição de uma mistura, pode-se proceder um tratamento com um agente silanizante, tal como dimetildiclorosilano ou hexametildisilazano.

Na cromatografia gás-líquido, é essencialmente a natureza da fase líquida a responsável pela separação dos constituintes de uma determinada mistura. Na temperatura requerida para a análise, a fase deve ser líquida, estável e não apresentar uma tensão de vapor muito alta. Daí, cada fase possui uma temperatura máxima de utilização. A fase líquida deve ser um bom solvente para os compostos à analisar, mas não pode ser susceptível de reações químicas irreversíveis e nem associações reversíveis.

Por outra parte, o detetor é um elemento importante do cromatógrafo, pois é ele que, através de um sistema de registro, permite-nos visualizar a composição do gás que está eluindo da coluna, verificar se a separação desejada está sendo obtida com uma resolução suficiente e efetuar a dosagem dos constituintes da mistura analisada.

Os principais detetores utilizados atualmente medem uma das seguintes propriedades físicas do gás ou da mistura de gases que passam por ele: condutibilidade térmica, densidade ou vários modos de ionização.

É possível distinguir detetores não destrutivos, tais como o de condutividade térmica e o de densidade, e detetores destrutivos, como o de ionização de chama. O emprego de um ou de outro é escolhido se queremos recuperar os produtos eluídos, para uma posterior identificação ou não. Cada tipo de detetor apresenta uma certa seletividade, isto é, uma sensibilidade muito grande para um tipo de composto e praticamente insensível a outros. Por exemplo, um detetor de fotometria de chama munido de um monocromador pode responder seletivamente à compostos de um determinado metal complexado com um ligante orgânico. Também o detetor de captura eletrônica mostra uma alta seletividade para derivados de halogenios.<sup>(71)</sup>

Entre outros detetores utilizados na análise de compostos inorgânicos, nós mencionaremos aqui a espectrometria de massa, um detetor de radioatividade e o de espectrofotometria de emissão atômica.

## II. 2. A Espectrometria de Massa

### II. 2. 1. Descrição da Técnica

No espectrômetro de massa as moléculas ionizadas são selecionadas de acordo com suas massas.

No tipo de instrumento mais difundido, a resolução depende da capacidade de um campo magnético ou elétrico em separar os íons das substâncias analisadas.

Deste modo, o espectrômetro de massa pode ser usado em determinações qualitativas e quantitativas dos isótopos de um elemento, os quais possuem massas diferentes.

No instrumento, o feixe de íons se move no interior de uma câmara evacuada através de um campo magnético que força os íons a seguirem trajetórias que vão depender de suas massas.

O diagrama da Fig. 3 mostra as partes essenciais de um destes aparelhos.

A amostra a ser analisada é colocada dentro de um recipiente e o ar é retirado de dentro da câmara por meio de bombas



de vácuo através da saída lateral. A substância desconhecida se evapora e suas moléculas se movem através do orifício de entrada e penetram na câmara de ionização onde são ionizadas pelo bombardeamento com um fluxo de elétrons provenientes do filamento aquecido. O feixe de íons positivos produzidos a partir da amostra desconhecida é acelerado num campo elétrico. Convém assinalar bem que o gás residual não ionizado é continuamente retirado do sistema por meio da bomba de vácuo.

Os íons acelerados passam em seguida através de um campo magnético onde, dependendo da massa do íon e de sua carga, eles se movem por trajetórias com diferentes raios, sendo consequentemente separados.

Um tipo mais recente de espectrômetro de massa é o quadrupolar onde os íons são injetados ao longo do eixo de quatro hastes metálicas cilíndricas nas quais se aplica um potencial de radiofrequência e um potencial elétrico de corrente contínua.

Os vários processos que ocorrem no espectrômetro de massa durante a operação são mostrados na Fig. 4.

As moléculas procedendo do sistema de entrada (cromatógrafo de gás, reservatório para líquidos ou sonda para sólidos) entram na fonte de íons onde são bombardeadas com elétrons emitidos por um filamento aquecido. As moléculas neutras são ionizadas formando uma variedade de produtos, incluindo íons positivos. Estes íons positivos são usados na análise porque eles predominam sobre as outras espécies presentes. Ainda que a fragmentação possa ocorrer em qualquer ligação na molécula, ela ocorre com preferência por certas posições, produzindo uma distribuição de íons que é reprodutível e característica da molécula original.

Os íons positivos são eletricamente retirados da fonte de íons e injetados no filtro quadrupolar onde são separados de acordo com suas massas.

Variando-se o potencial de radiofrequência (RF), íons de várias massas introduzidos no campo produzido, realizam oscilações estáveis e passam através do tubo analisador em direção ao detetor. Para uma relação específica DC/RF, somente os íons com uma determinada relação  $m/e$  podem atravessar o analisador sem atingir um eletrodo. O espectro é obtido variando-se a RF aplicada e medindo

do-se a corrente do detetor em função do tempo.

Os íons passando através do filtro quadrupolar são detetados quantitativamente por um multiplicador de elétrons e amplificados e o sinal resultante é mandado para um dos mostradores apropriados. O osciloscópio fornece um espectro de massa contínuo. O registrador oscilográfico fornece um espectro de massa permanente do composto de interesse. O registrador potenciométrico pode ser usado para fornecer um registro da corrente total de ionização versus tempo. Quando se usa a entrada do cromatógrafo de gás, o cromatograma obtido com a corrente total de ionização é o mesmo que o cromatograma normal.

Além disso o espectrômetro de massa requer um sistema de vácuo que manterá pressões de  $10^{-5}$  torr (1 torr = 1 mm Hg) ou menos e uma fonte de alta voltagem para controlar o filtro quadrupolar. O gerador DC/RF tem duas funções: ele gera uma voltagem de varredura para controlar o osciloscópio e ao mesmo tempo o filtro quadrupolar.

A maioria dos espectrômetros convencionais devem operar a pressões internas bem mais baixas, da ordem de  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  torr. O quadrupolo pode operar a pressões variando entre  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  torr sem afetar o seu desempenho. Existem duas razões principais: primeiro, que a voltagem necessária para acelerar os íons no espectrômetro de massa quadrupolar é baixa e segundo, a natureza da focalização contínua do filtro quadrupolar. A fonte de íons do quadrupolo é colocada diretamente em frente do filtro de massa. Uma voltagem de aceleração de 5 a 10 volts é suficiente para impelir os íons no filtro. Em contraste, os espectrômetros de massa de setor magnético necessitam 3 a 6 kV para impelir os íons através do campo eletrostático. A natureza da focalização contínua do quadrupolo permite o instrumento operar a pressões relativamente altas. À medida que um fragmento iônico penetra no filtro quadrupolar, ele está sob a influência de um campo eletrostático. Mesmo que o íon atinja outra partícula (o que é mais provável em altas pressões) ele será refocalizado e mantido numa trajetória estável. Nos instrumentos de setor magnético, uma vez que os íons tenham deixado a fonte de íons, eles não podem atingir outras partículas, ou serão

desviados com uma resultante perda de sensibilidade.

A capacidade de operar sob alta pressão significa que mais gás de arraste e amostra podem ser introduzidos no espectrômetro de massa, resultando numa maior sensibilidade. Isso tem implicações óbvias sobre a interface do sistema combinado cromatógrafo de gás-espectrômetro de massa.

## II. 2. 2. Uso do Analisador de Massa Quadrupolar com o Cromatógrafo de Gás

Uma das aplicações mais úteis do quadrupolo atualmente é sua associação com um cromatógrafo de gás.

O uso de um detetor convencional, tal como o de condutividade térmica (não destrutivo), não é suficiente para o sistema combinado cromatógrafo de gás-espectrômetro de massa (GC-MS). Isso devido a defasagem entre a resposta deste detetor e a chegada da amostra na fonte de íons do espectrômetro, de tal modo que o operador não sabe exatamente quando acionar o espectrômetro para registrar o espectro de massa. Esta dificuldade pode ser contornada usando o monitor da corrente total de ionização do próprio espectrômetro.

Quando as quantidades relativas da amostra são muito pequenas comparadas com a quantidade de hélio, usado como gás de arraste no cromatógrafo, pode-se suprimir a corrente iônica causada pelo hélio. Um método para se conseguir isto é operar o feixe de elétrons ionizantes na fonte de íons numa energia de 20 eV, portanto abaixo do potencial de ionização do hélio, mas acima do potencial de ionização da maioria das amostras estudadas.

O acoplamento dos dois instrumentos também requer uma adaptação da pressão na saída da coluna para as condições de vácuo necessárias para a operação do espectrômetro de massa. Há necessidade de se reduzir o fluxo do gás de arraste e aumentar a concentração da amostra. Por estas razões, um sistema de interface adequado é necessário para acoplar estes dois instrumentos.

O espectrômetro de massa Finnigan 1015 é dotado de um separador molecular do tipo jato de um só estágio, capaz de fornecer altos rendimentos da amostra, mesmo com algum sacrifício do enriquecimento. O desenho esquemático deste separador é mostrado na Fig. 5.

Outros separadores podem conseguir um enriquecimento maior da amostra, mas com um abaixamento no rendimento para o espectrômetro e o conseqüente decréscimo na sensibilidade. Estes outros separadores podem ser preferidos como interfaces para espectrômetros de setor magnético que requerem pressões mais baixa para a operação. O Finnigan 1015 pode tolerar pressões muito mais altas e tirar vantagem do alto rendimento no separador. Isso resulta numa sensibilidade mais pronunciada<sup>(3)</sup>.

Um requisito para a interface é que deve ser inerte e ter um aquecimento uniforme. O separador do Finnigan 1015 é feito de vidro e está colocado num forno independente na interface a fim de evitar variações de temperatura que poderiam provocar alguma decomposição da amostra analisada.

## II. 3. Métodos Nucleares

O uso de radionuclídeos no estudo da extração de elementos tem muitas vantagens. Se eles emitem radiação gama de alta energia, o trabalho fica limitado a retirar alíquotas iguais das fases em equilíbrio e medir suas atividades com um detetor de cintilação.

Se fossem usados radionuclídeos que emitem partículas beta, a medida da radioatividade será mais demorada do que para os emissores gama, mas mesmo assim o método é mais rápido do que métodos fotométricos ou eletroquímicos. Estudos com radionuclídeos que emitem partículas alfa são feitos mais raramente.

Em alguns casos, radionuclídeos podem ser empregados num estudo simultâneo da extração de vários elementos. Isso pode ser feito se as radiações emitidas (alfa, beta ou gama), ou suas energias, são diferentes.

Quando se mede a atividade de emissores beta, as alíquotas dos extratos são geralmente evaporadas em planchetas. Nesta evaporação devemos ter cuidado, pois certos quelatos apresentam alta volatilidade, o que pode resultar na perda de material, e conseqüentemente altera os resultados.

### II. 3. 1. Detetores de Radiação

Quando escolhemos um detetor de radiação, o tipo de radiação e o intervalo de energia devem ser considerados. O mecanismo fundamental da operação dos detetores de radiação nuclear é a dissipação da energia por uma partícula carregada ou radiação num meio adequado, e a distribuição desta energia entre estados excitados num material de detecção. Uma partícula carregada vai produzir uma excitação na forma de átomos ionizados e elétrons livres, ou de uma quantidade de luz emitida de centros excitados num "phosphor" à medida que estes retornam ao estado fundamental.

O tipo mais comum de detetor de raios gama é o contador de cintilação. Um cristal de iodeto de sódio é montado sobre um fotomultiplicador como mostrado na Fig. 6.

Como o iodeto de sódio é higroscópico, o cristal é coberto com uma camada de  $MgO$  ou  $Al_2O_3$  formando uma superfície branca refletora, com exceção da face em contato com o fotomultiplicador; contém ainda um disco de polietileno que atua como absorvedor de radiação beta que introduziria algumas complicações; todo conjunto é colocado dentro de uma cápsula metálica selada.

## II. 3. 2. Aplicações Analíticas

A determinação de pequenas quantidades de elementos por meio da análise por ativação é baseada na medição da atividade pela irradiação com neutrons.

A aplicação de traçadores radioativos nos estudos da extração com solventes torna-se muito mais fácil, pois a partição de um elemento ou composto entre dois solventes pode ser determinada rapidamente fazendo-se a contagem de alíquotas de ambas as fases.

Uma outra aplicação de radioisótopos seria no acoplamento da análise por ativação e da cromatografia de gás.

A essencial diferença entre a cromatografia de gás com substâncias radioativas e a técnica normal, está no uso de um detetor que registra a radioatividade da substância no ponto de emergência da coluna.

Esses detetores de radioatividade apresentam uma sensibilidade maior do que a maioria dos mais sensíveis detetores para substâncias não radioativas, permitindo a medição de atividades de alguns nanocuries ( $10^{-9}$  Ci).

A técnica mais simples é aquela da condensação separada das substâncias à medida que emergem da coluna, seguida da medição de suas atividades. A separação pode ser controlada por um detetor padrão, como por exemplo um detetor de condutividade térmica.

Outros métodos seriam: os compostos gasosos radioativos, à medida que saem da coluna cromatográfica, penetram num outro tubo de metal ou de vidro, mantidos aquecidos pelo menos à mesma temperatura da coluna para evitar a condensação das amostras. A atividade gama é medida passando o efluente através de uma espiral concêntrica contínua em frente de um detetor de cintilação mantido dentro de um castelo de chumbo para reduzir as interferências da contagem de fundo.

Ainda que mais de um quelato de núclídeos diferentes estejam eluindo simultaneamente e formando um único pico no radiocromatograma, mesmo assim eles podem ser identificados qualitativa e quantitativamente através de suas diferentes energias de raios gama por meio de um analisador multicanal.

O radiocromatograma assim obtido será do tipo diferencial, cuja sensibilidade é proporcional à atividade do composto e ao tempo que o vapor radioativo permanece sobre o cristal sensível do detetor.

Para o caso de compostos de baixa atividade é melhor obter um radiocromatograma do tipo integral, onde o efluente radioativo é recebido diretamente sobre carvão ativo contido num tubo inserido no poço do cristal de NaI(Tl).

Por isso esta técnica torna-se bastante atrativa no estudo de quelatos metálicos por cromatografia de gás.

## II. 4. Compostos Inorgânicos Voláteis

Apesar de que a maioria dos elementos metálicos apresentam pressões de vapor razoavelmente altas somente a altas temperaturas, ainda assim existe um certo número de derivados metálicos que apresentam temperatura de ebulição suficientemente baixas para que possam permitir sua análise por cromatografia de gás. Esses derivados são principalmente haletos, metais-carbonilas e certos compostos organometálicos entre os quais os quelatos merecem uma atenção especial por causa de suas estabilidades e facilidade de formação. A seguir faremos algumas considerações sobre a cromatografia dos vapores metálicos e haletos; posteriormente estudaremos mais a fundo os quelatos metálicos.

### II. 4. 1. Cromatografia de Metais Vaporizados

A aplicação do método da cromatografia de gás para a determinação de metais vaporizados exigiu técnicas de detecção especiais tendo-se em conta que bem poucos elementos metálicos apresentam temperaturas de ebulição inferior a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

A impossibilidade de se usar os detetores mais comuns em separações por cromatografia de gás a altas temperaturas,

bem como a aplicação de um detetor de diafragma de aço inoxidável usado para trabalhar à temperaturas superiores a  $1100^{\circ}\text{C}$ , foi mostrada por Sokolov<sup>(4)</sup> que tentou separar zinco e cádmio usando uma coluna contendo como fase estacionária, carvão ativo e não obteve sucesso, pois os vapores de zinco são adsorvidos quase irreversivelmente pelo carvão a uma temperatura de até  $850^{\circ}\text{C}$ .

A cromatografia de vapor de magnésio em ligas metálicas de alumínio foi realizada mais recentemente por Sokolov e col.<sup>(5)</sup> que conseguiram sua determinação quantitativa.

Estes trabalhos à altas temperaturas não são muito práticos para aplicações analíticas gerais, e portanto derivados metálicos mais adequados tem sido usados com mais frequência.

## II. 4. 2. Derivados Metálicos

Alguns estudos foram feitos com metal-carbonilas, cuja classe apresenta compostos com alta pressão de vapor e boa estabilidade térmica.

Pommier e Guiochon<sup>(6)</sup> estudaram o comportamento cromatográfico de quatro dos mais comuns compostos metal-carbonilas:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  e obtiveram uma separação completa numa coluna de esqualano à temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ .

Uden e col.<sup>(7)</sup> mostraram a separação de dieno-ferrotricarbonilas.

Porém, todos estes compostos são de difícil preparação e manipulação, o que constitui uma grande desvantagem na aplicação analítica.

Outro grupo de compostos inorgânicos, que apresentam volatilidade suficiente para serem cromatografados em fase gasosa, é constituído por certos haletos metálicos.

Alguns estudos sobre a separação de fluoretos foram realizadas por Juvet e Fisher<sup>(8,9)</sup> inicialmente injetando-se diretamente o fluoreto e posteriormente usando a reação "in situ" de certos óxidos, carbetos, sulfetos e nitratos metálicos juntamente com flúor num sistema de injeção especialmente construído, e a subsequente separação e análise dos fluoretos formados.



Também os cloretos metálicos foram explorados ainda mais que os fluoretos. Os trabalhos realizados encontram-se descritos resumidamente na Tabela I.

No entanto, as principais dificuldades na separação destes compostos são: necessidade de altas temperaturas da coluna e a reatividade que eles apresentam. Em consequência, tornou-se importante uma escolha adequada da fase estacionária, do suporte sólido e do material da coluna a ser usada.

Então, com um número restrito de derivados metálicos suficientemente voláteis e termicamente estáveis para permitir a análise por cromatografia de gás, uma alternativa foi converter o metal num composto organometálico mais adequado. Uma variedade de compostos orgânicos que reagem com certos elementos e formam quelatos que podem <sup>ser</sup> cromatografados em fase gasosa foram descobertos. A maioria destes compostos são beta-dicetonas, das quais trataremos a seguir.

## II. 5. Considerações sobre os quelatos de beta-dicetonas

Aqui discutiremos algumas vantagens que os beta-dicetonatos apresentam com relação a outros compostos inorgânicos, tais como os que se encontram relacionados na Tabela I.

Na discussão anterior vimos que os compostos metálicos que podem ser cromatografados em fase gasosa são muito poucos, pois a maioria apresenta baixa estabilidade térmica, baixa volatilidade, propriedades corrosivas ou impossibilidade de aplicação do método a um número razoável de metais.

Os quelatos, em particular os beta-dicetonatos e seus fluoroderivados e alquilderivados, possuem propriedades que os tornam adequados à separação, à purificação e à análise quantitativa de um grande número de metais por meio da cromatografia de gás.

Os resultados neste campo de pesquisa foram em tal número que levaram Moshier e Sievers<sup>(15)</sup> a publicar uma compilação que relata todo progresso conseguido até o ano de 1965.

T A B E L A - I

"Condições de eluição de alguns derivados metálicos por cromatografia de gás"

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de Arraste ml/min.	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog	Final			
$TiCl_4$ , $SbCl_3$	vidro 4m x 6mm	Sil-O-Gel 30-60 mesh	$BiCl_3$ - $PbCl_2$ mist.eut.	$N_2$ -30	240	isot	-	boa	não	14
$SnCl_4$ , $SnBr_4$ , $SnI_4$	pyrex 80cm x 4mm	Sil-O-Gel 30-50 mesh	$AlBr_3$ 30%	"	150	"	-	boa	"	13
$AsCl_3$ , $GeCl_4$	"	"	"	$N_2$ -10	100	"	-	um só pico	"	"
$FeCl_3$ , $HgCl_2$	"	"	$BiCl_3$ 30%	"	290	"	-	parcial	"	"
$MoF_6$ , $WF_6$	Teflon 3,2m x 3/16'	Chromosorb T 40-60 mesh	Kel F 10 25%	He-25	75	"	-	boa	sim	8
$TaF_5$ , $NbF_6$	Cobre 3,2m x 3/16'	"	Kel F 200 25%	"	185	"	-	um só pico	não	"
$WF_6$ , $ReF_6$ , $OsF_6$ , $ReOF_6$	PTFE 7m x 1/4'	"	Kel F 10 15%	He-28	75	"	-	boa	"	9
$SiF_4$ , $BF_3$ , $SF_6$ , $SeF_6$ , $TeF_6$	"	"	"	"	dry- ice ace- tona	"	-	parcial	"	"
$NbCl_5$ , $TaCl_5$	Níquel 7cm x 4mm	Chromosorb G 80-100 mesh	$LiCl$ - $KCl$ 20%	Ar-67	444	"	-	boa	"	12
$HfCl_4$ , $ZrCl_4$	Níquel 2,4m x 4mm	Grafite "SIGRI" 297-400 $\mu$	-	He-41	295	"	-	parcial	"	"
$HfCl_4$ , $NbCl_5$ , $TaCl_5$	Níquel 50cm x 4mm	Grafite "Sterling FT"	-	He-48	302	"	-	boa	"	"
$TbCl_3$ , $CeCl_3$	vidro capilar 2,5m x 1mm	-	-	$N_2$ -12	250	"	-	boa	"	11

C o n t i n u a -

Continuação - TABELA I

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de Arraste ml/min.	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog	Final			
$\text{LuCl}_3$ , $\text{YbCl}_3$ , $\text{TmCl}_3$	vidro capilar 2,5mm x 1mm	-	-	$\text{N}_2$ -12	168	isot	-	parcial	não	11
$\text{LuCl}_3$ , $\text{YCl}_3$ , $\text{TmCl}_3$ , $\text{ErCl}_3$ , $\text{HoCl}_3$ , $\text{TbCl}_3$ , $\text{GdCl}_3$	pyrex 50cm x 3mm	Pérolas de vidro 0,17mm	-	He-70	180	1*	280	"	"	10
$\text{SmCl}_3$ , $\text{PmCl}_3$ , $\text{NdCl}_3$ , $\text{PrCl}_3$ , $\text{CeCl}_3$ , $\text{LaCl}_3$	"	"	-	"	290	0,5*	330	boa	"	"
Ciclohexa-1,3-dieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Biciclo(2,2,1)heptadieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Cicloocta-1,3-dieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Cicloocta-1,5-dieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	Teflon 1m x 3/16"	Universal B	E-301 metil- silicone 15%	$\text{N}_2$ -100	70	isot	-	Ótima	"	7
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , $\text{W}(\text{CO})_6$	aço inóx 20cm x 2mm	Chromosorb P 80-100mesh	Esqualano 25%	He-33	90	"	-	boa	"	6
Zn , Cd , Hg (metálicos)	aço inóx 20cm x 6mm	Grafite 0,25-0,5mm	-	He-60	800	"	-	parcial	"	4
Cd , Zn , Mg , Al (metálicos)	aço inóx 70cm x 8mm	Carvão 1-2mm	-	He-40	1070	"	-	boa	sim	5
* °C/minuto .										

Os quelatos metálicos de beta-dicetonas se formam com facilidade, ao contrário do que ocorre com a maioria dos compostos inorgânicos da Tabela I, os quais na maioria das vezes não servem para a determinação por cromatografia de gás. Por exemplo, os já citados compostos metal-carbonilas que são de difícil preparação e raramente se formam de modo quantitativo, sendo que sua síntese deve ser feita sob atmosfera inerte na ausência completa de água devido à alta instabilidade dos compostos formados<sup>(6,7)</sup>.

Por outro lado, as beta-dicetonas formam complexos com metais por meio de reações bem simples. As reações podem ser efetuadas tanto em meio aquoso quanto não aquoso, em diferentes solventes.

Outra característica importante dos quelatos é que muitos dos íons metálicos formam complexos sob condições semelhantes, o que simplifica bastante o procedimento de preparação da amostra para a posterior separação por cromatografia de gás.

Podemos também considerar o fato de que a solubilidade dos quelatos em diversos solventes orgânicos e a insolubilidade em água, facilitam grandemente a sua separação do meio aquoso.

Podemos impor uma última condição relacionada com o fato de que para um trabalho quantitativo o quelato deve apresentar uma estabilidade térmica suficiente para que possa eluir sem decomposição.

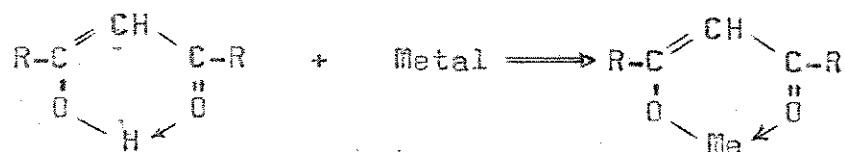
Muitos dos beta-dicetonatos possuem os requisitos impostos nesta discussão e conseqüentemente são úteis no estudo de metais por cromatografia de gás.

## II. 6. Preparação de Beta-dicetonatos

### II. 6. 1. Preparação em sistema bifásico

Muitos quelatos de beta-dicetonas são conhecidos atualmente. Durante a formação dos complexos, o hidrogênio do grupo hidroxila da forma enólica de uma beta-dicetona pode ser deslocado pelo íon metálico com a subsequente formação do anel quelato

devido ao alto poder de coordenação do grupo carbonila:



Vários processos de preparação de derivados metálicos de beta-dicetonas já foram descritos na literatura:

- a) Reação de uma beta-dicetona com um metal<sup>(16)</sup>
- b) Reação de uma beta-dicetona com um sal do metal
  - i. em solução aquosa<sup>(17)</sup>
  - ii. em solução não aquosa<sup>(18)</sup>
- c) Ação de um sal de uma beta-dicetona sobre um sal do metal<sup>(19)</sup>
- d) Preparação de quelatos mediante extração com solventes<sup>(20)</sup>

## II. 6. 2. Preparação em Fase Única

Uma alternativa para a formação de quelatos é usar o método recém desenvolvido neste instituto<sup>(2)</sup> que faz a reação e extração do complexo formado, em fase única em vez de usar o sistema bifásico.

Por este método, Martins<sup>(2)</sup> estudou a extração de Fe(III), Co(II) e Cu(II) no sistema água-acetona-ciclohexano (ou benzeno) usando como ligante a tenoiltrifluoroacetona (TTA).

Uden e col.<sup>(21)</sup> efetuaram a síntese de quelatos de beta-cetoaminas envolvendo os íons Cu(II) e Ni(II). Neste caso os ligantes utilizados foram bis-trifluoroacetilacetona-etilenodiamina ( $\text{H}_2\text{enTFA}_2$ ) e bis-trifluoroacetilacetona-propileno-diimina ( $\text{H}_2\text{pnTFA}_2$ ). A preparação envolveu a reação com o ligante numa única fase água-etanol-benzeno seguida da adição de mais água para a separação das fases e extração dos quelatos.

Por este processo espera-se que o complexo se forme mais rapidamente, desde que há um maior contato entre o ligante e os íons metálicos.

## II. 7. Cromatografia de gás de quelatos de beta-dicetonas,

Há alguns anos, estudos de quelatos metálicos por cromatografia de gás começaram a ser desenvolvidos por vários grupos de pesquisadores. Os primeiros a serem examinados foram os complexos de acetilacetona.

Durante o desenvolvimento dos trabalhos, alguns autores verificaram que ocorre uma melhora significativa no comportamento cromatográfico dos quelatos quando átomos de flúor são incluídos na estrutura molecular do ligante. Quelatos formados com tais ligantes apresentam um aumento considerável na volatilidade e consequentemente podem ser cromatografados a temperaturas bem mais baixas do que as requeridas para a eluição dos quelatos não fluorados.

Assim, trifluoroacetilacetona, H(tfa), hexafluoroacetilacetona, H(hfa), e heptafluorodimetiloctanodiona, H(fod), formam quelatos extremamente voláteis e estáveis com grande número de metais.

Este fato foi explicado por Sievers e col.<sup>(22)</sup>. Segundo estes autores o aumento da volatilidade decorre em parte devido a uma redução das forças de van der Waals, já que a polaridade dos átomos de flúor é menor que a do átomo de hidrogênio, e ainda possivelmente devido a uma diminuição nas ligações por pontes de hidrogênio nos compostos contendo flúor.

Os quelatos metálicos fluorados apresentam vantagens durante a separação e também na detecção, especialmente com o detector de captura eletrônica, altamente sensível a compostos contendo átomos eletronegativos na molécula.

Este detector é muito usado na análise de traços, e permite a determinação de quantidades da ordem de  $10^{-13}$  g de quelatos metálicos fluorados<sup>(23)</sup>.

A presença da fonte radioativa na corrente gasosa que sai da coluna cromatográfica, limita o seu uso a compostos não corrosivos. Por isso o uso deste detetor na análise de quelatos deve ser feito com certa prudência, desde que um excesso de determinados ligantes na mistura injetada, pode atacar o suporte do níquel ( $^{63}\text{Ni}$ ) ou do trítio ( $^3\text{H}$ ) da fonte radioativa do detetor.

As beta-dicetonas fluoradas são também úteis sob outro ponto de vista. Sievers e col. <sup>(16)</sup> mostraram que estes compostos reagem diretamente com uma variedade de metais e compostos metálicos. É possível dissolver um minério de ferro ou aço diretamente em um ligante fluorado. Não é necessário converter o metal presente na amostra numa forma iônica e em muitos casos nenhum processo de digestão usando ácido ou álcalis precisa ser usado. A amostra pode simplesmente ser colocada num tubo fechado e reage diretamente com o ligante fluorado.

A alta reatividade característica desta classe de compostos permite que procedimentos analíticos bastante simples sejam formulados.

Embora, atualmente seja possível cromatografar um grande número de metais na forma de um quelato de beta-dicetona, as determinações analíticas na forma de traços tem sido realizadas em poucos casos:

a técnica empregada envolve a conversão do metal, na amostra, em um quelato volátil, de preferência com  $\text{H}(\text{tfa})$ ,  $\text{H}(\text{hfa})$  ou  $\text{H}(\text{fod})$ , e a posterior extração deste quelato num solvente orgânico, com a subsequente separação e determinação por cromatografia de gás.

Como aplicação do método encontramos a determinação de berílio no ar <sup>(24)</sup>, em amostras biológicas <sup>(25)</sup>, e em rochas terrestres e lunares <sup>(26)</sup>; determinação de crômio em urina humana <sup>(27)</sup>, em sangue e plasma <sup>(28,29,30)</sup> e em tecidos biológicos <sup>(31)</sup>.

Para as determinações de berílio, Eisentraut <sup>(26)</sup> conseguiu resultados que correspondem a um limite de detecção de  $4 \times 10^{-14}$  g do metal na forma de trifluoroacetilacetato e usando um detetor de captura eletrônica.

Alumínio foi determinado em água do mar em níveis de picograma<sup>(32)</sup>; traços de alumínio e crômio em urânio<sup>(33)</sup>, em ambos os casos usando-se um detetor de captura eletrônica; Sokolov<sup>(34)</sup> determinou traços de alumínio em polietileno usando um detetor de ionização de chama.

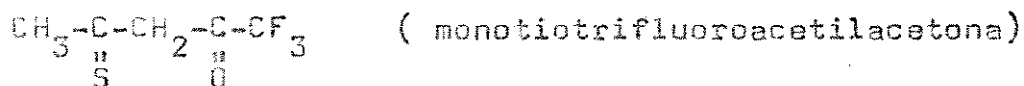
A grande vantagem da análise de traços de metais por cromatografia de gás é a possibilidade da determinação simultânea de vários metais numa única amostra, a partir de um simples processo de extração.

No entanto, muitos quelatos de beta-dicetonas não possuem propriedades químicas adequadas para permitirem a determinação quantitativa. Principalmente os metais bivalentes, dos quais o níquel é um elemento típico, formam complexos solvatados e toda tentativa para desidratá-los leva a uma polimerização do mesmo. Ambas as formas, hidratada e polimerizada, não apresentam volatilidade e estabilidade térmica suficientes para serem cromatografados na fase gasosa.

Uma alternativa para se contornar esta impossibilidade foi usada por um grupo de pesquisadores que substituíram os átomos de oxigênio da carbonila, por átomos de enxôfre na molécula do ligante. Este procedimento culminou com a síntese da mono- ou bistio-beta-dicetona dependendo se um ou dois átomos de oxigênio foram trocados.

Estes novos ligantes formam quelatos anidros e monômeros com alguns metais de transição bivalentes, que podem eluir de uma coluna cromatográfica sem decomposição aparente<sup>(35,36,37)</sup>.

Um excelente estudo mostrou a aplicação da monotio-trifluoroacetilacetona na determinação de traços de níquel<sup>(38)</sup>.





O método envolveu a quelação do níquel com uma solução do ligante em n-hexano, num pH de 4,6 onde o níquel é extraído quantitativamente com uma única extração de tres minutos. O método foi aplicado na determinação de níquel em aço, graxas e ligas metálicas. A alta sensibilidade conseguida com o detetor de captura eletrônica permite que  $5 \times 10^{-11}$  g de níquel sejam determinado.

Em contraste do que ocorreu com o níquel, a cromatografia de gás de metais como Cu(II) e Co(II) com ligantes do tipo monotio-beta-dicetonas não se mostrou muito satisfatória, o que levou à introdução de outros sistemas mistos de ligantes, dos quais os complexos com ligantes tetradentados do tipo beta-cetoamina se tornaram mais prometedores (21,39,40,41,42).

A separação e análise dos lantanídeos apresenta muitos problemas por causa da semelhança química e propriedades físicas. Entre os vários procedimentos utilizados para separar e purificar estes elementos se encontram a cristalização fracionada, extração líquido-líquido e cromatografia por troca iônica. Todos estes procedimentos são um tanto complicados. Os métodos químicos clássicos para a análise qualitativa e quantitativa dos lantanídeos são ainda mais difíceis devido à semelhança química dos elementos. Medidas da emissão, absorção e fluorescência atômica respectivamente por Raio-X, ultravioleta ou região do visível do espectro eletromagnético são também muito complicadas e frequentemente verifica-se que muitas linhas e bandas dos lantanídeos se superpõem. Esta superposição de picos torna a determinação individual muito difícil e frequentemente impossível.

Mais recentemente, um considerável interesse surgiu no estudo da cromatografia de gás de um grande número de quelatos de lantanídeos que apresentam volatilidade e estabilidade térmica suficiente para serem separados por esta técnica.

Quelatos de lantanídeos com 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona<sup>(43)</sup>, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona<sup>(44)</sup>, 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona<sup>(45,46)</sup>, 1,6,6-trimetil-3,5-heptanodiona<sup>(47,48)</sup> foram cromatografados com algum sucesso, desde que a separação completa de todos os elementos

individualmente não foi possível, mas conseguiu-se uma separação em grupos ou uma separação de misturas que não continham elementos adjacentes ( em relação à tabela periódica).

Os estudos de Springer e col.<sup>(44)</sup> e Shigematsu<sup>(45)</sup> mostraram que a extração com solventes e a cromatografia de gás podem ser aplicadas para a separação e determinação de alguns lantanídeos.

A extração sinérgica destes elementos foi posteriormente estudada usando uma combinação de uma beta-dicetona com um ligante orgânico neutro contendo fósforo na molécula. A alta eficiência alcançada na extração é causada pela formação de um aduto que pode eluir sem decomposição e com isso o problema de alguns complexos hidratados pode ser resolvido por meio da substituição das moléculas de água por estes ligantes neutros, tais como: fosfato de tri-n-butila (TBP), óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), óxido de tri-n-butilfosfina (TBPO), sulfóxido de di-n-butila (DBSO), dimetilsulfóxido (DMSO).

Butts e Banks<sup>(49)</sup> relataram a extração com solventes e cromatografia de gás de complexos mistos de lantanídeos com hexafluoroacetilacetona e TBP.

Utsunomyia e Shigematsu<sup>(50)</sup> descreveram o comportamento cromatográfico de adutos de Eu, Er e Lu com a pivaloiltrifluoroacetona, H(pta), e um doador neutro, TBP ou TOPO. Apesar de os complexos individuais apresentarem picos bem delineados, uma separação completa dos três elementos não foi conseguida.

Burgett e Fritz<sup>(51)</sup> realizaram com sucesso a separação e a determinação quantitativa por cromatografia de gás de elementos do grupo do Ítrio usando complexos mistos de 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-3,5-heptanodiona e o ligante neutro DBSO.

Posteriormente, Burgett e Fritz<sup>(52)</sup>, descreveram a separação de complexos mistos de metais do grupo do Cério usando o mesmo sistema de ligantes anterior. A extração separa eficientemente estes lantanídeos dos outros elementos e os complexos formados são em seguida separados e determinados quantitativamente por cromatografia de gás.

A Tabela II mostra alguns elementos que foram convertidos em vários beta-dicetonatos e as condições nas quais foram cromatografados na fase gasosa.

A Tabela III apresenta alguns elementos que já foram convertidos em vários derivados metálicos com beta-dicetonas e os resultados obtidos na eluição em um cromatógrafo de gás. Como pode ser visto, alguns quelatos se decompõem, outros eluem sem evidências de decomposição e ainda outros que requerem um estudo mais detalhado.

T A B E L A - II

"Condições de eluição por cromatografia de gás de quelatos de  $\beta$ -dicetonas"

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de arraste ml/min	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacio.		Inic.	Prog	Final			
$\text{Al}(\text{acac})_3$ , $\text{Be}(\text{acac})_3$	vidro 1,3m x 1/4'	Pérolas de vidro 200 $\mu$	Apiezon L 0,5%	Ar-50	170	-	-	boa	não	53
$\text{Al}(\text{acac})_3$ , $\text{Cr}(\text{acac})_3$	"	"	Apiezon L 1%	Ar-43	170	-	-	boa	"	"
$\text{Al}(\text{tfa})_3$ , $\text{Fe}(\text{tfa})_3$	Pyrex 1,2m x 7mm	Pérolas de vidro 60-80 mesh	DC-550 0,5%	He-80	128	-	-	boa	sim	54
$\text{Al}(\text{tfa})_3$ , $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , $\text{Rh}(\text{tfa})_3$	Teflon 1,3m x 1/4'	Diatoport S 60-80 mesh	SE-30 5%	$\text{N}_2$ -45	154	-	-	boa	"	55
$\text{Tl}(\text{tfa})_3$ , $\text{Be}(\text{tfa})_3$ , $\text{Al}(\text{tfa})_3$ $\text{Ga}(\text{tfa})_3$ , $\text{In}(\text{tfa})_3$	vidro 1,3m x 4mm	Pérolas de vidro 60-80 mesh	DC-710 0,5%	He-79	85	7,9	160	parcial	não	56
$\text{Tl}(\text{tfa})_3$ , $\text{Be}(\text{tfa})_3$	"	"	"	"	85	-	-	boa	"	"
$\text{Be}(\text{tfa})_3$ , $\text{Al}(\text{tfa})_3$ , $\text{Ga}(\text{tfa})_3$	"	"	"	"	115	-	-	boa	sim	"
$\text{Al}(\text{tfa})_3$ , $\text{Ga}(\text{tfa})_3$ , $\text{In}(\text{tfa})_3$	"	"	"	"	120	-	-	boa	"	"
$\text{Al}(\text{tfa})_3$ , $\text{Ga}(\text{tfa})_3$ , $\text{In}(\text{tfa})_3$	vidro 1,2m x 7mm	"	DC-550 0,5%	He-80	128	-	-	boa	"	57
$\text{Co}(\text{tfa})_3$ , $\text{Ru}(\text{tfa})_3$	vidro 65cm x 4mm	Diatoport S 60-80 mesh	SE-30 3,8%	Ar-60	110	-	-	boa	"	60
$\text{Co}(\text{hfa})_3$ , $\text{Ru}(\text{hfa})_3$	"	Chromosorb G 60-80 mesh	SE-30 3%	Ar-37	30	7,9	100	boa	"	"

C o n t i n u a -

C o n t i n u a ç ã o - TABELA II

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de arraste ml/min.	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant.	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog	Final			
$\text{Cr(hfa)}_3$	aço inóx 3,6m x 1/8'	Gas Chrom Z 60-80 mesh	DC-710 20%	$\text{N}_2$ -67	90	-	-	boa	sim	58
$\text{Al(hfa)}_3$ , $\text{Cr(hfa)}_3$	"	"	"	$\text{N}_2$ -200	65	-	-	boa	"	59
$\text{Sc(dpm)}_3$ , $\text{Yb(dpm)}_3$ , $\text{Ho(dpm)}_3$ , $\text{Eu(dpm)}_3$	Teflon 15cm x 5mm	Gas Pack F 60-80 mesh	Apiezon H 2%	He-100	157	-	-	boa	não	43
$\text{Be(fod)}_3$ , $\text{Al(fod)}_3$ , $\text{Cu(fod)}_3$ , $\text{Cr(fod)}_3$ , $\text{Fe(fod)}_3$ , $\text{Y(fod)}_3$ , $\text{Pd(fod)}_3$	Teflon 2,4m x 1/4'	Gas Chrom Z 60-80 mesh	SE-30 10%	He-120	170	-	-	parcial	"	16
$\text{Co(Sacac)}_2$ , $\text{Ni(Sacac)}_2$ , $\text{Pd(Sacac)}_2$	Teflon 1m x 3/16'	Universal B	Apiezon L 5%	$\text{N}_2$ -120	170	6*	220	boa	"	35
$\text{Ni(Stfa)}_2$ , $\text{Pd(Stfa)}_2$ , $\text{Pt(Stfa)}_2$	aço inóx 2m x 1/8'	"	Apiezon L 2,5%	$\text{N}_2$ -60	170	-	-	boa	"	36
$\text{Ni(pnTfa)}_2$ , $\text{Pd(pnTfa)}_2$ , $\text{Pt(pnTfa)}_2$	"	"	Apiezon L 5%	$\text{N}_2$ -75	250	-	-	boa	"	39
$\text{Ni(pnTfa)}_2$ , $\text{Cu(pnTfa)}_2$ , $\text{Pd(pnTfa)}_2$ , $\text{Pt(pnTfa)}_2$	"	Varaport 30 100-120m	QF-1 3%	$\text{N}_2$ -50	215	-	-	boa	"	40
$\text{Cu(fod)}_2$ , $\text{Pd(fod)}_2$ , $\text{Ni(fod)}.2\text{H}_2\text{O}$	Teflon 2m x 1/8'	Universal B 60-85mesh	E-301 3%	He-58	170	-	-	parcial	"	41

C o n t i n u a -

Continuação - TABELA II

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de arraste ml/min.	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog.	Final			
Sc(pta) <sub>3</sub> , Lu(pta) <sub>3</sub> , Er(pta) <sub>3</sub> , Dy(pta) <sub>3</sub> , Sm(pta) <sub>3</sub>	Aço inóx 75cm x 3mm	Chromosorb W 60-80 mesh	DC-710 5%	He-80	170	12*	270	parcial	não	45
Sc(pta) <sub>3</sub> , Y(pta) <sub>3</sub> , Tb(pta) <sub>3</sub> , Sm(pta) <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"	"	parcial	"	"
Sc(pta) <sub>3</sub> , Lu(pta) <sub>3</sub> , Er(pta) <sub>3</sub> , Eu(pta) <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Sc(pta) <sub>3</sub> , Yb(pta) <sub>3</sub> , Gd(pta) <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Yb(hfa) <sub>3</sub> .2TBP , Er(hfa) <sub>3</sub> .2TBP , Dy(hfa) <sub>3</sub> .2TBP	vidro 1,3m x 1/8'	Chromosorb W 100-120mesh	SE-30 10%	He-75	160	-	-	"	"	49
Lu(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Tb(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO	aço inóx 50cm x 1/4'	"	Dexsil 300 GC 9,4%	He-50	170	-	-	boa	sim	51
Tm(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Ho(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO	"	"	"	"	"	-	-	parcial	"	"
Yb(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Gd(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO	"	"	"	"	174	-	-	boa	"	"

Continua -

Continuação - TABELA II

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de arraste ml/min.	Temp. (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog.	Final			
Yb(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Er(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Dy(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Gd(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Nd(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Ce(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO	aço inóx 50cm x 1/4'	Chromosorb W 100-120mesh	Dexsil 300GC 6,46%	He-50	172	-	-	boa	sim	52
Fe(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO , Ni(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO	aço inóx 35cm x 1/4'	Chromosorb W 80-100mesh	Dexsil 300GC 5%	He-60	150	8*	220	boa	não	61
Yb(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO , Gd(fhd) <sub>3</sub> .2DBSO	aço inóx 50cm x 1/4'	"	" 9,4%	He-50	174	-	-	boa	sim	51
Co(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO , Ni(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO	aço inóx 35cm x 1/4'	Chromosorb W 60-100mesh	Dexsil 300GC 5%	He-60	150	8*	220	boa	não	61
Cu(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO , Co(fhd) <sub>2</sub> .2DBSO , Ni(fhd) <sub>2</sub> .2DBS)	"	"	"	He-60	130	8*	220	parcial	"	"
Be(dibm) <sub>2</sub> , Al(dibm) <sub>3</sub> , Cr(dibm) <sub>3</sub> , Fe(dibm) <sub>2</sub> , Ni(dibm) <sub>2</sub>	aço inóx 75cm x 3mm	"	DC-710 5%	He-45	140	8*	250	parcial	"	62
Be(acac) <sub>2</sub> , Al(acac) <sub>3</sub> , Cr(acac) <sub>3</sub>	cobre 30cm x 1/8'	Firebrick 40-60mesh	SE-30 7,5%	N <sub>2</sub>	165	-	-	boa	"	83
Be(tfa) <sub>2</sub> , Al(tfa) <sub>3</sub> , Cr(tfa)	"	"	"	N <sub>2</sub>	106	-	-	boa	"	"
Be(hfa) <sub>2</sub> , Al(hfa) <sub>3</sub> , Cr(hfa) <sub>3</sub>	vidro 1,5m x 1/8'	"	"	N <sub>2</sub>	50	-	-	boa	"	"

Continua -

Continuação - TABELA II

Compostos Estudados (mistura)	C O L U N A			Gás de arraste ml/min.	Temp (°C)			Separações Obtidas	Anal. Quant.	Ref.
	Tubo	Suporte	Fase Estacion.		Inic.	Prog	Final			
$Al(tfa)_3$ , $Cr(tfa)_3$	vidro 1m x 1/8'	Pêrolas de vidro 60-80mesh	DC-550 0,2%	$N_2$ -60	120	-	-	Ótima	sim	84
$Fe(tfa)_3$ , $Cu(tfa)_3$ , $Al(tfa)_3$	vidro 46cm x 3mm	Gas Pack F 80-120mesh	Tissue- mat E 12%	He-46	105	-	-	"	"	86
acac.....acetilacetona tfa.....trifluoroacetilacetona hfa.....hexafluoroacetilacetona dpm.....2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (dipivaloilmetano) fod.....1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona (heptafluorobutanoilpivaloilmetano) Sacac....mono-tioacetilacetona Stfa.....mono-tiotrifluoroacetilacetona pnTfa....bis-acetilacetona-propileno-di-imina pta.....1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona (pivaloiltrifluoroacetona) fhd.....1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-3,5-heptanodiona dibm.....2,6-dimetil-3,5-heptanodiona (di-isobutirilmetano)										
* °C/minuto .										





## II. 8. Determinação de Beta-dicetonatos Por Meio da Espectrometria de Massa.

A alta volatilidade dos complexos de beta-dicetonas, permite que estes compostos sejam analisados não somente por cromatografia de gás, mas também por espectrometria de massa. As duas técnicas se comparam muito favoravelmente em termos de sensibilidade, onde ambas apresentam limites de detecção absoluto para muitos elementos, da ordem de picograma.

Booker e col. <sup>(63)</sup> fizeram uma análise quantitativa de crômio na forma de hexafluoroacetilacetato em amostras de aço. A interferência causada pelo ferro foi removida lavando-se a solução rapidamente com uma solução aquosa de EDTA. O complexo de crômio é estável e não é destruído se a extração com EDTA fôr realizada com rapidêz.

Frew e col. <sup>(64)</sup> analisaram crômio em amostras lunares pela conversão em trifluoroacetilacetato e a subsequente inserção no espectrômetro de massa.

Terlouw e col. <sup>(65,66,67)</sup> fizeram um estudo sobre a análise de cobre em níveis de nanograma e ferro em níveis de picograma, na forma de benzoilacetilacetato.

Uden e col. <sup>(68)</sup> determinaram chumbo na forma de heptafluorobutanoilpivaloilmetano, em níveis de nanograma.

Kowalski e col. <sup>(69)</sup> fizeram uma análise de ultratraços de metais usando como agente quelante o 1,1,1,2,2,3,3,3-heptafluor-7,7-dietil-4,6-octanodiona. A análise de 14 elementos foi realizada usando a inserção direta na fonte de íons do espectrômetro de massa.

Deste modo, também a espectrometria de massa se apresenta como uma técnica competitivamente sensível que é capaz de identificar as espécies presentes e analisar simultaneamente amostras complexas.

## II. 9. Métodos Conjugados Para a Análise de Beta-dicetonatos.

### II. 9. 1. Cromatografia de Gás e Espectroscopia de Emissão Atômica.

Na detecção de quelatos metálicos por meio da fotometria de chama, o efluente que emerge da coluna cromatográfica é queimado e a emissão é medida com uma fotocélula que está associada a um sistema óptico.

A característica mais importante deste detector é a sua seletividade, como consequência de que o espectro de emissão é característico para cada quelato. Mudando o comprimento de onda na qual a fotocélula detecta é possível eliminar quase toda interferência. Isso é muito importante quando se deseja detectar traços de um componente em presença de grandes quantidades de outro.

Os detectores de fotometria de chama podem ser de várias formas dependendo da resolução e sensibilidade requerida. Juvet e Durbin<sup>(71)</sup> usaram um espectrofotômetro Beckman DU equipado com um queimador e mostraram a seletividade do detector por meio de três cromatogramas sucessivos de uma mistura de  $\text{Cr}(\text{hfa})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{hfa})_3$  e  $\text{Rh}(\text{hfa})_3$ . Para o primeiro cromatograma o detector foi operado a 424,4nm. Neste comprimento de onda o detector responde só para o complexo de cromo. Dois outros cromatogramas foram obtidos operando o detector a 372,0nm e 369,2nm nos quais o detector responde aos complexos de ferro e ródio respectivamente.

A combinação da cromatografia de gás com a técnica analítica da espectroscopia de emissão, oferece ao analista facilidades no que diz respeito à identificação qualitativa dos complexos eluídos.

Entre a espectroscopia de absorção atômica, fluorescência atômica e emissão atômica, somente nesta última é possível a análise de um grupo de compostos simultaneamente. Convencionalmente, o espectro de emissão é registrado sobre uma chapa fotográfica, o que deixa muito a desejar por causa da medida e

interpretação do espectro fotográfico.

Atualmente, uma técnica mais avançada já pode ser aplicada, e envolve o uso de detetores multicanais tal como um tubo de raios catódicos conectado a um analisador multicanal ou a um minicomputador.

Busch e Morrison<sup>(72,73)</sup> sugerem que este tipo de detetor deverá ser muito empregado no futuro. Neste dispositivo, a radiação dispersa que sai do monocromador atinge uma superfície fotosensível onde cada fóton libera elétrons e gera uma carga positiva num ponto do alvo. A densidade de carga em cada ponto é uma função da intensidade da radiação incidente, e a posição é uma função do comprimento de onda. Um feixe de elétrons varre o alvo e neutraliza a carga em cada ponto de tal modo a produzir um sinal no vídeo. A superfície fotosensível é incorporada como parte do alvo, como no caso de um vidicon de silício. A análise multielementar usando um vidicon como detetor é baseada no conceito de "janela", isto é, o intervalo de comprimentos de onda simultaneamente mostrado no alvo. Assim, o número de elementos que podem ser determinados simultaneamente depende da extensão da janela e do número de linhas espectrais emitidas pelos vários elementos nesta região particular de comprimento de ondas.

Logo, esta nova técnica poderá ser aplicada com sucesso num sistema combinado com um cromatógrafo de gás numa análise multielementar.

## II. 9. 2. Cromatografia de Gás e a Espectrometria de Massa.

Nesta combinação, o espectrômetro de massa atua como um detetor secundário e está conectado em série com o detetor do cromatógrafo de gás ou opera em paralelo com um detetor destrutivo.

Apesar de já ser amplamente empregado na análise de compostos orgânicos, este sistema não tem sido muito explorado em química inorgânica, em particular na análise de quelatos metálicos.

Alguns estudos foram feitos mostrando a aplicação da técnica na determinação de crômio e berílio em amostras biológicas em níveis de picograma<sup>(74)</sup>

Ross e Sievers<sup>(24)</sup> efetuaram a análise de ultra-traços de berílio em ar. Amostras de ar foram coletadas através de um filtro poroso, e o berílio foi extraído com uma solução benzênica de trifluoroacetilacetona e injetado no cromatógrafo. A confirmação da identidade do  $\text{Be}(\text{tfa})_2$  que eluiu da coluna cromatográfica foi feita mediante a escolha adequada de um pico no espectro de massa, relacionado com um fragmento do complexo que estivesse livre da interferência proveniente de fragmentos do solvente.

No entanto, consultando trabalhos já publicados, não encontramos nenhuma citação de que o sistema CG-EM tivesse sido usado para resolver picos complexos (contendo mais que um quelato) eluindo de um cromatógrafo de gás.

### II. 9. 3. Cromatografia de Gás e Métodos Nucleares

Outra propriedade que pode ser incorporada em complexos de beta-dicetonas é a radioatividade.

Nesta técnica, o efluente da coluna cromatográfica é levado para um detetor de radiação que pode trabalhar em série ou paralelo com o detetor do cromatógrafo de gás.

Por meio deste processo, Evans e Willard<sup>(75)</sup> conseguiram separar e identificar mais do que 20 moléculas marcadas com  $^{82}\text{Br}$  após irradiar brometo de n-propila, enquanto Libby e col.<sup>(76,77)</sup> e Chien<sup>(78)</sup> numa primeira separação empregando destilação fracionada, usando carregadores, tinham encontrado somente dez compostos.

Tadmor<sup>(95)</sup> descreveu uma técnica para marcar compostos com isótopos radioativos enquanto eles estão eluindo na coluna cromatográfica, e com isso eliminou a necessidade da marcação prévia. Nestas experiências os cloretos metálicos injetados foram marcados à medida que eram separados na coluna que continha uma

fase estacionária que fôra previamente marcada com  $^{36}\text{Cl}$ , de tal modo que, enquanto os cloretos metálicos passavam pela coluna, ocorria uma troca de cloro resultando em compostos radioativos de alta atividade específica.

Neste estudo foram usados isótopos que emitem radiação beta, tal como o  $^{36}\text{Cl}$ , mas em outros estudos Tadmor<sup>(79,80)</sup> usou como traçador cloreto metálico contendo o metal radioativo e a atividade gama foi medida com um detetor de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço.

Ainda que haja algumas inconveniências experimentais em manipular compostos radioativos, a sensibilidade esperada estimulou, sem dúvida, o trabalho nesta área de pesquisa.

Nos trabalhos citados os radionuclídeos foram usados como traçadores, medindo-se a atividade gama total. Não achamos nenhum relato na literatura científica de que a técnica de análise por ativação/cromatografia de gás tenha sido usada na análise de metais na forma de quelatos metálicos voláteis e portanto nos propomos a estudá-la e desenvolvê-la.

## CAPÍTULO III

### Parte Experimental

#### III. 1. Equipamento Utilizado

- a) Cromatógrafo de Gás - Varian Aerograph série 1842 com um detetor de ionização de chama e programador linear de temperatura.
- b) Cromatógrafo de Gás - Varian Aerograph modelo 920 com um detetor de condutividade térmica de quatro filamentos de Tungstênio-Rênio.
- c) Espectrômetro de Massa Quadrupolar Finnigan - modelo 1015, tendo acoplado um cromatógrafo de gás Varian - série 1400.
- d) Espectrômetro de Raios Gama, com um detetor de cintilação de NaI(Tl) 3" x 3" tipo poço, Analisador Monocanal, Sistema de Amplificação e Contador Digital PW 4621/4630 da Philips.  
(vide esquema de montagem Fig. 7)
- e) Microscópio para Ponto de Fusão - Reichert - Austria -  
Tipo 7905 - 0° - 350°
- f) pHmetro Beckman Zeromatic SS-3
- g) Espectrofotômetro Infra-vermelho Perkin-Elmer - modelo 337

#### III. 2. Material Utilizado

- a) Ligantes
  - a.1. 2,4-pentanodiona (acetilacetona) - Carlo Erba - Itália
  - a.2. 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona (trifluoroacetilacetona)  
Pierce Chemical Co., Rockford, Ill., U.S.A.
  - a.3. 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona (hexafluoroacetilacetona) - Pierce Chemical Co., U.S.A.
  - a.4. 2,2,4,4-tetrametil-3,5-heptanodiona (dipivaloilmetano)  
Pierce Chemical Co., U.S.A.
  - a.5. 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona  
(heptafluorobutanoilpivaloilmetano) - Pierce Chemical Co.

## b) Reagentes

(todos com grau de pureza P.A.)

- b.1.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Fisher Scientific Co.
- b.2.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - " " "
- b.3.  $\text{NaOH}$  - " " "
- b.4.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Carlo Erba
- b.5.  $\text{NaOAc}$  - Baker PA
- b.6.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - E. Merck AG. - Darmstadt
- b.7. Uréia - " "
- b.8.  $\text{NH}_4\text{OH}$  - " "

## c) Solventes

- c.1.  $\text{C}_6\text{H}_6$  (benzeno) - Carlo Erba
- c.2.  $\text{CHCl}_3$  (clorofórmio) - Carlo Erba
- c.3.  $\text{CCl}_4$  (tetracloreto de carbono) - Carlo Erba
- c.4. Éter de Petróleo - Baker GL.
- c.5. n-Hexano - " "
- c.6. Metanol e Etanol - " "
- c.7. Cloreto de Metileno - Carlo Erba

## d) Colunas Cromatográficas

- d.1. SE-30 5% em Varaport 30, 80-100 mesh  
1/8 x 0,5m em aço inóx
- d.2. SE-30 3% em Varaport 30, 100-120 mesh  
1/8 x 1,8m em aço inóx
- d.3. SE-30 3% em Varaport 30, 80-100 mesh  
1/8 x 2,5m em aço inóx
- d.4. OV-17 1,5% em Chromosorb W, 80-100mesh  
1/8 x 1,8m em vidro
- d.5. Apiezon L 5% em Chromosorb W, 60-80 mesh  
1/8 x 0,45m em aço inóx
- d.6. DC-550 1% em Chromosorb W, 80-100 mesh  
1/8 x 1m em aço inóx



## III. 3. Síntese e Purificação dos Complexos

- a) Acetilacetato de Cr(III) -  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ <sup>(17)</sup>
- b) Acetilacetato de Al(III) -  $\text{Al}(\text{acac})_3$ <sup>(98)</sup>
- c) Acetilacetato de Fe(III) -  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ <sup>(98)</sup>
- d) Trifluoroacetilacetato de Cr(III) -  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ <sup>(99)</sup>
- e) Trifluoroacetilacetato de Al(III) -  $\text{Al}(\text{tfa})_3$ <sup>(99)</sup>
- f) Trifluoroacetilacetato de Fe(III) -  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ <sup>(99)</sup>
- g) Hexafluoroacetilacetato de Cr(III) -  $\text{Cr}(\text{hfa})_3$   
Adquirido da Pierce Chemical Co., Rockford, Ill.
- h) Hexafluoroacetilacetato de Al(III) -  $\text{Al}(\text{hfa})_3$   
Adquirido da Pierce Chemical Co., Rockford, Ill.
- i) Hexafluoroacetilacetato de Fe(III) -  $\text{Fe}(\text{hfa})_3$   
Adquirido da Pierce Chemical Co., Rockford, Ill.

Todos os complexos, sintetizados e comprados, foram purificados por sublimação a pressão reduzida empregando um sistema de dedo frio em banho de glicerina.

## III. 4. Ponto de Fusão dos Quelatos Purificados

Quelato	Ponto de Fusão	
	Experimental	Literatura
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	214-216°C	216°C (4)
$\text{Al}(\text{acac})_3$	194-195°C	192,5°C (103)
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	181-182°C	179°C (97)
$\text{Cr}(\text{tfa})_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 110-112^\circ\text{C} \text{ cis} \\ 146-149^\circ\text{C} \text{ trans} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 112-114^\circ\text{C} (4) \\ 152-153^\circ\text{C} (4) \end{array} \right.$
$\text{Al}(\text{tfa})_3$	122-123°C	117°C (97)
$\text{Fe}(\text{tfa})_3$	114-115°C	115°C (97)
$\text{Cr}(\text{hfa})_3$	82-83°C	84-85°C (4)
$\text{Al}(\text{hfa})_3$	73-76°C	73-74°C (4)
$\text{Fe}(\text{hfa})_3$	48-50°C	49°C (4)

## III. 5. Isótopo Radioativo de Crômio

Para o estudo da formação e extração de complexos de crômio com beta-dicetonas, o isótopo radioativo de crômio ( $^{51}\text{Cr}$ ), foi comprado no Instituto de Energia Atômica de São Paulo e recebido sob a forma de  $^{51}\text{CrCl}_3$  em ácido clorídrico.

$$(^{51}\text{Cr} : 0,325 \text{ MeV} \cdot \gamma, t_{1/2} = 27,8 \text{ dias})$$

## III. 6. Espectros Infra-vermelhos dos Complexos

Como os ligantes a serem usados foram comprados em pequena quantidade, não fizemos uma destilação antes de usá-los, a fim de eliminar possíveis produtos de decomposição. Para não deixar qualquer dúvida a respeito da identidade e pureza dos complexos sintetizados (acetilacetatonatos e trifluoroacetilacetatonatos) e também dos hexafluoroacetilacetatonatos comprados prontos, e que mais tarde poderia influir em nossas conclusões sobre a estabilidade dos respec

tivos quelatos, tiramos um espectro infra-vermelho de cada um deles e comparamos as bandas de absorção com as já publicadas por Nakamoto<sup>(100)</sup>, Sievers<sup>(102)</sup> e Nakamoto e col.<sup>(101)</sup>. Todos os espectros são mostrados nas Fig.8 - 16 e foram tiradas em pastilhas de KBr. Todos concordam com os espectros apresentados nas citadas referências.

Também tiramos espectros de massa de cada quelato, usando elétrons de 20eV na fonte de íons. Todos os espectros são mostrados na seção de discussão dos resultados e mostram o pico do íon molecular que perdeu uma molécula do ligante (o pico do íon molecular, apesar de aparecer em todos os espectros, foi omitido por apresentar baixa intensidade relativa).

Tendo-se em mãos os resultados obtidos com os pontos de fusão, espectros infra-vermelho e espectros de massa para cada quelato, podemos confiar na identidade e pureza de cada um deles, sintetizados ou comprados prontos.

### III. 7. Preparação das Colunas para o Cromatógrafo de Gás

Todas as colunas foram preparadas de acordo com o procedimento seguinte: o suporte e a fase estacionária líquida a serem usados foram pesados de tal modo que o peso desta última correspondesse à porcentagem desejada para preparar a coluna.

A fase estacionária foi em seguida colocada num balão de 50ml, de fundo redondo, e adicionado uma quantidade suficiente de um solvente de baixo ponto de ebulição (cloroto de metileno). Posteriormente o suporte sólido foi derramado lentamente sobre a solução, enquanto esta foi agitada continuamente. Depois de todo suporte ter sido colocado, o excesso do solvente foi retirado por meio de um evaporador rotatório a vácuo, em banho de água. O suporte assim coberto foi deixado exposto ao ar por uma noite para eliminar todo solvente residual.

As colunas em aço foram preparadas, fechando-se uma das extremidades com lã de vidro e, pela extremidade oposta o suporte

com a fase estacionária foi inserido através de um pequeno funil de vidro adaptado à coluna por um tubo de borracha de 1cm de comprimento. Durante este processo a coluna foi mantida estirada e depois de cheia foi enrolada, colocada no forno do cromatógrafo, adaptada somente ao injetor e não ao detetor, e depois deixada estabilizar por uma noite, passando um fluxo de ~10ml/min do gás de arraste e a temperatura do forno mantida 20°C abaixo da temperatura máxima permitida para a coluna em particular.

As colunas de vidro seguiram um procedimento análogo, diferenciando somente no fato de que já estavam enroladas quando compradas e para enchê-las foi adaptada uma bomba de vácuo na extremidade oposta àquela pela qual foi inserido o suporte sólido coberto pela fase estacionária.

### III. 8. Sínteses dos Complexos de Crômio Durante o Processo de Formação e Extração de Quelatos com Isótopos Radioativos

#### III. 8. 1. Preparações das Soluções 0,1M de cada Ligante em Benzeno

Todo ligante foi pesado diretamente no respectivo balão volumétrico de 10ml, para evitar qualquer volatilização e a seguir levado ao volume pela adição de benzeno.

Ligante	Massa (g)
Acetilacetona /H(acac)/	0,0991
Trifluoroacetilacetona /H(tfa)/	0,1531
Hexafluoroacetilacetona /H(hfa)/	0,2071
Dipivaloilmetano /H(dpm)/	0,1833
Heptafluorooctanodiona /H(fod)/	0,2952

Nas experiências em que foi empregada uma solução benzênica 1M dos ligantes, os valores das massas acima foram multiplicados por um fator de 10 (dez).

### III. 8. 2. Estudo da formação da fase única

Inicialmente foi necessário estabelecer a miscibilidade ou imiscibilidade relativa do sistema benzeno-etanol-água.

Num bequer de 25ml foi colocado benzeno e água na razão 10:1 (10ml de benzeno para 1 ml de água).

Em seguida, com uma bureta de 10ml, foi adicionado etanol sob agitação contínua, até haver a formação de uma única fase; foi necessário adicionar 5,5ml do álcool. Foram colocados mais

2,5ml do álcool, em excesso. Depois com uma bureta de 5ml, adicionou-se água até separar novamente as fases; gastou-se 1 ml.

Posteriormente esta experiência foi repetida colocando-se a metade dos volumes usados, diretamente em tubo de centrifuga para acelerar a separação das fases à uma rotação de 3500rpm. As duas fases separadas ficaram completamente transparentes. Os volumes finais de ambas as fases variam ligeiramente com o pH (entre 5,0 e 5,2ml para a fase aquosa/alcoólica e entre 8,4 e 8,6ml para a benzênica), vide III. 8. 6.

### III. 8. 3. Extração Homogênea de Crômio Usando Traçador

Durante o processo geral da extração homogênea, o seguinte procedimento foi adotado: Volumes de 50 $\mu$ l de uma solução de crômio num pH~5,5, foram colocados em ampôlas de vidro, especialmente construídas como mostrado na Fig. 17. A seguir adicionaram-se 500 $\mu$ l da solução benzênica 1M de cada ligante e mais 400 $\mu$ l <sup>de etanol</sup> para formar a fase única. O conteúdo de cada ampôla foi congelado mergulhando-se o tubo em nitrogênio líquido e em seguida fechada. As ampôlas assim preparadas foram aquecidas por 30min à 150°C. Decorrido este tempo as ampôlas foram retiradas, deixadas resfriar por 40 minutos e abertas. O conteúdo foi transferido por meio de centrifugação, para um frasco de contagem de fundo chato, como mostrado na Fig. 18. Logo após acrescentaram-se 500 $\mu$ l da água deionizada num pH~5,5, para separar as fases. A atividade total foi medida. Seguindo o procedimento, transferiram-se volumes conhecidos da fase orgânica para outro frasco de fundo chato e a atividade gama foi medida.

Na maioria dos casos procurou-se separar toda fase orgânica, tendo-se a atividade total nesta fase. Posteriormente, volumes conhecidos da fase aquosa foram transferidos para outro frasco e mediu-se a atividade gama.

Em todas as experiências as contagens foram feitas por 10 segundos. Antes de ser calculada a eficiência de cada extração, todos os valores obtidos foram corrigidos para a atividade de fundo (background), para a geometria dos volumes medidos e para o tempo morto do detetor. O procedimento utilizado nestas correções encontra-se descrito no Apêndice A, no final da dissertação.

#### III. 8. 4. Formação e Extração de Crômio no Sistema Bifásico Usando Traçador.

Procedimento geral adotado para a formação e extração de crômio no sistema bifásico: volumes de 50  $\mu$ l de uma solução de crômio em pH=5,5, foram colocados nas ampôlas de vidro já descritas. Adicionaram-se 500  $\mu$ l da solução 1M em benzeno, dos ligantes. A mistura foi congelada em nitrogênio líquido e a ampôla fechada. Levou-se à estufa para aquecer por 30min à 150°C. Passado este tempo, as ampôlas foram retiradas da estufa, deixadas esfriar por 40min, depois abertas e o conteúdo transferido para um frasco de contagem por meio de centrifugação. Mediu-se a atividade total e a seguir, volumes conhecidos da fase orgânica (ou a fase orgânica total quando possível) foram transferidos para outro tubo limpo e novamente foi medida a atividade gama. A atividade da fase aquosa foi medida transferindo-se 25  $\mu$ l para um tubo limpo e fazendo-se a contagem por 10 seg.

#### III. 8. 5. Estudo sobre a solubilidade do $\text{CrCl}_3$ em função do pH.

Este estudo é decorrente de que resultados experimentais mostram que a extração de quelatos é uma função do pH, isto é, sob as mesmas condições a velocidade da extração aumenta

com o aumento do pH. Se o elemento está consideravelmente hidratado na fase aquosa (caso do  $\text{Cr}^{+3}$ ), um aumento no pH pode levar à um aumento na eficiência da extração.

De início foi preparada uma solução de  $\text{CrCl}_3$  (não radioativo) em meio clorídrico, contendo  $30\mu\text{g}$  de crômio por mililitro de solução. Dez mililitros desta solução foram colocados em cada um de 11 (onze) bequers de 25ml e foi adicionado, às gotas,  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N até atingir um pH determinado, medido num pHmetro Beckman Zeromatic SS-3. Attingido o pH, cada solução foi deixada repousar por 30min e em seguida procurou-se observar a possível formação de algum precipitado. As observações feitas durante este processo estão relatadas na Tabela IV.

TABELA IV. Aspecto da solução de  $\text{CrCl}_3$  em vários pH

pH	solução
3,0	límpida
4,0	"
4,3	"
4,7	"
5,0	"
5,5	"
5,7	"
6,0	"
6,3	levemente turva
6,7	turva
7,0	precipitado

Com estes resultados foi escolhido para se trabalhar num pH entre 5 e 6.

### III. 8. 6. Influência do pH Sobre a Solubilidade do $\text{CrCl}_3$ em Fase Única.

O objetivo deste teste foi identificar o pH mais adequado para a solução de  $\text{CrCl}_3$ , a partir da qual, após quebrar a fase única com a adição de água no mesmo pH da solução inicial de  $\text{CrCl}_3$ , deve resultar duas fases, aquosa e orgânica, completamente límpidas.

#### Procedimento:

Alíquotas de uma solução estoque de  $\text{CrCl}_3$  contendo 30 $\mu\text{g}$  de crômio por mililitro, a um pH=2, foram neutralizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N até os valores de pH=3, 4, 5 e 6, respectivamente.

A seguir foram pipetadas 0,5ml de cada solução para 5 tubos de centrífugas. Adicionaram-se mais 5ml de benzeno e 4ml de etanol para formar a fase única. Agitou-se e adicionaram-se 5ml de água em cada tubo (sendo que a água adicionada também estava no mesmo pH correspondente a cada tubo) para separar as fases. Em seguida centrifugou-se por 10min cada tubo a 3500 rpm para acelerar a separação.

pH	Fase única	Fase Orgânica	Fase Aquosa
2	límpida(9,5ml)	límpida(5,0ml)	límpida(8,5ml)
3	" "	" (5,2ml)	" (8,7ml)
4	" "	" (5,3ml)	" (8,6ml)
5	" "	" (5,1ml)	" (8,4ml)
6	" "	" (5,2ml)	anel branco (8,6ml) na interface

Com os valores obtidos, foi escolhido para se trabalhar num pH abaixo de 6, onde as soluções são límpidas após separadas.



## CAPÍTULO IV

### Resultados e Discussão

Em nossos trabalhos fizemos um estudo sobre o comportamento dos complexos de alumínio(III), ferro(III) e crômio(III) com bata-dicetonas por meio de técnicas envolvendo a conjugação da cromatografia de gás/espectrometria de massa e da combinação da extração com solventes/cromatografia de gás/métodos nucleares, para determinarmos as condições de separação dos três metais.

#### IV. 1. Cromatografia de Gás e Espectrometria de Massa dos Quelatos de Al(III), Fe(III) e Cr(III).

##### IV. 1. 1. Estudo dos Acetilacetatonatos

No estudo de acetilacetatonatos por cromatografia de gás, o fator limitante é a baixa volatilidade apresentada pelos quelatos. Assim, mesmo que uma separação razoável possa ser conseguida, a alta temperatura da coluna requerida para a eluição, pode levar à uma decomposição do complexo.

Realizamos uma série de experiências para determinarmos as melhores condições de separação possível dos três quelatos,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  e  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

A Fig. 19 mostra um cromatograma típico da eluição dos três quelatos; a coluna utilizada foi de 0,5m de comprimento contendo como suporte sólido Varaport 30 impregnado com 5% em peso de SE-30 como fase estacionária.

Por mais que variássemos as condições cromatográficas foi impossível separar os três complexos inteiramente, sempre  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  formavam um único pico apresentando uma cauda longa que continuava ainda depois de eluído o  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

A Fig. 20 mostra uma sucessão de cromatogramas dos complexos individuais e de uma mistura. As condições pouco diferem da figura anterior, variando somente no fato de que a coluna foi mudada para outra mais longa, 1,8m de comprimento contendo Varaport 30 impregnado com 3% de SE-30.

O objetivo foi o de que utilizando esta coluna mais longa, os compostos de alumínio e ferro tivessem uma possibilidade maior de eluïrem separados, pelo menos parcialmente.

No entanto verificamos que isto não aconteceu, mas somente houve um retardamento uniforme dos três quelatos de tal modo que o  $Al(acac)_3$  e  $Fe(acac)_3$  ainda eluíram simultaneamente.

Neste caso permanecem as caudas longas dos quelatos de alumínio e de ferro, e todas as tentativas para eliminá-las fracassaram. A Fig. 21 mostra um cromatograma obtido com a mesma coluna de SE-30, mas com os parâmetros, temperatura e fluxo do gás de arraste, mudados.

Este comportamento anômalo pode estar relacionado com a volatilização incompleta do quelato no injetor ou devido à uma decomposição na coluna cromatográfica ou ainda decorrente de uma adsorção pela fase estacionária.

Na tentativa de obtermos algum sucesso na separação dos complexos e tirarmos alguma conclusão sobre as três suposições anteriores, construímos uma coluna de vidro de 1,8m de comprimento contendo como suporte sólido Chromosorb W e fase estacionária OV-17 a 1,5% em peso.

A primeira suposição foi eliminada quando aumentamos a temperatura do injetor e verificamos a persistência em apresentar a cauda; em seguida usando a coluna de vidro, colocamos no injetor um tubo de vidro no qual injetamos a amostra.

Depois de eluído cada quelato, retiramos o tubo e verificamos que nenhum resíduo ali permaneceu.

A hipótese da adsorção do quelato pela fase estacionária foi confirmada pela seguinte experiência: injetávamos uma amostra do quelato de ferro ou de alumínio e depois que a curva retornava à linha de base injetávamos uma alíquota do complexo de cromo. Na posição que anteriormente havia saído o quelato de alumínio

ou de ferro aparecia um pequeno pico na linha de base, evidenciando com isso que o quelato de crômio estava arrastando o que foi anteriormente injetado e ficou adsorvido na coluna.

O procedimento descrito encontra-se representado nos cromatogramas da Fig. 27.

Inicialmente pensamos que fôsse traços do quelato de alumínio ou de ferro que permaneceram na seringa e quando injetamos o quelato de crômio, o alumínio ou o ferro foi junto como impureza. Também esta idéia foi afastada quando usamos seringas diferentes para injetar o  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e o  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  e ainda assim o pico extra apareceu.

Por fim, a hipótese da decomposição do quelato na coluna cromatográfica foi estudada e daremos a seguir evidências para sua confirmação.

A Fig. 22 mostra um cromatograma típico de quando usamos a coluna de vidro. A temperatura de eluição foi de  $210^\circ\text{C}$  e o fluxo de nitrogênio de 80ml/min; nestas condições foi possível obter uma separação aparente dos complexos de ferro e alumínio. A coluna de vidro, em alguns casos é melhor do que as metálicas, pois quando colunas de aço inóx foram usadas nas primeiras experiências para se separar quelatos metálicos, houve vezes em que os picos cromatográficos apareciam distorcidos<sup>(22)</sup>. A parede da coluna aparentemente reagiu com alguns dos quelatos ou catalizou sua decomposição, já que estas dificuldades não foram encontradas trabalhando nas mesmas condições, mas usando-se colunas de vidro. Ainda mais, se algum ligante livre encontra-se presente na amostra, há uma tendência de reagir com a parede da coluna. Tal fato foi mostrado por Sievers e col.<sup>(22)</sup>. Quando injetaram trifluoroacetilacetona em uma coluna de aço inóx a  $135^\circ\text{C}$ , um composto vermelho identificado como  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  foi observado quando se coletou o efluente na saída da coluna.

Em nosso cromatograma, o pico referente ao ferro é muito pequeno e mal separado do próprio solvente com uma cauda enorme devido provavelmente à algum produto da decomposição lenta do complexo na coluna operando a  $210^\circ\text{C}$

Ainda desta vez não foi possível melhorar a separação por mais que variássemos as condições de trabalho.

Para nos certificarmos de alguma possível decomposição de alguns dos quelatos na coluna cromatográfica, usamos o sistema conjugado cromatógrafo de gás/espectrômetro de massa.

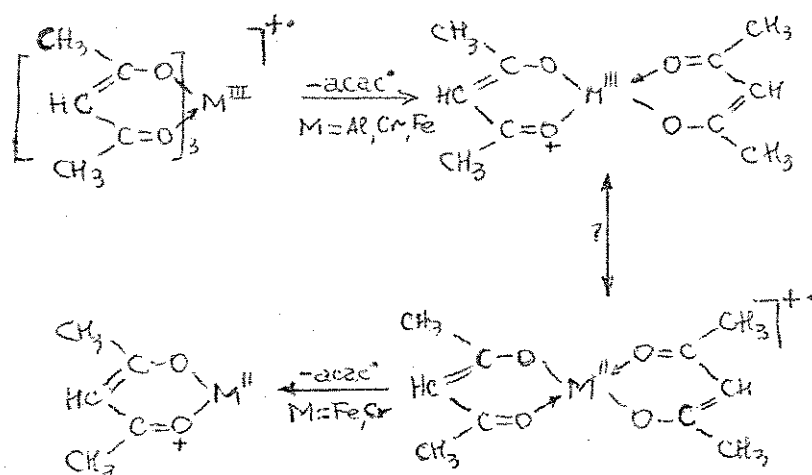
De início tiramos os espectros das amostras sólidas, para posteriormente compararmos com os espectros das amostras gasosas provenientes do cromatógrafo.

A Fig. 23 mostra os espectros de massa dos três quelatos estudados, tirados por meio da sonda para sólidos; os espectros são característicos para uma energia dos elétrons ionizantes de 20eV. A Tabela V a seguir, mostra as intensidades relativas e o fragmento correspondente a cada pico.

TABELA V - Intensidade relativa e fragmentos de Acetilacetatos a 20eV.

m/e	Int.Rel.(%)	Fragmento
225	100	$Al(acac)_2^+$
210	>5	$Al(acac)_2^+$ menos $-CH_3$
183	6	$(acac)Al^+-O-C \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$
143	6	$(acac)Al^+-OH$
250	100	$Cr(acac)_2^+$
235	>5	$Cr(acac)_2^+$ menos $-CH_3$
166	8	$(acac)Cr^+-OH$
151	8	$Cr(acac)^+$
254	100	$Fe(acac)_2^+$
239	30	$Fe(acac)_2^+$ menos $-CH_3$
172	6	$(acac)Fe^+-OH$
155	60	$Fe(acac)^+$

Podemos ver que ocorre a perda total de duas moléculas do ligante para o íon molecular de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  e  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , mas não para o  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e isso pode ser atribuído ao fato de que tanto o crômio quanto o ferro podem assumir estados de oxidações inferiores e o alumínio não pode (81).



O pico mais pronunciado para cada complexo é o correspondente ao fragmento composto pelo metal mais duas moléculas do ligante,  $\text{Al}(\text{acac})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_2^+$  e  $\text{Cr}(\text{acac})_2^+$ . Este pico foi escolhido para acompanhar todas as análises feitas no decorrer deste trabalho com acetilacetatos.

A Fig. 24 mostra o cromatograma obtido usando-se o sistema conjugado cromatógrafo/espectrômetro. O sinal medido foi a corrente total de ionização do composto no espectrômetro de massa. A temperatura da coluna foi de  $210^\circ\text{C}$  e o fluxo de hélio de  $30\text{ml/min}$ . Nestas condições o tempo de retenção de cada complexo foi de:

Complexo	tempo (min.)
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1,5
$\text{Al}(\text{acac})_3$	2,2
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	5,3

A amostra injetada foi de  $1\ \mu\text{l}$  de uma solução equimolar  $0,0033\text{M}$  em clorofórmio.

Verificamos que para o  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  se formou um pico bem pronunciado enquanto que para o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  e  $\text{Al}(\text{acac})_3$  os picos foram bem menores e com isso pudémos levantar alguma suspeita sobre a decomposição destes dois quelatos na coluna cromatográfica.

Em injeções subsequentes, à medida que cada quelato eluiu, tiramos um espectro de massa com o objetivo de encontrarmos em cada um deles a relação isotópica característica do metal correspondente.

A Tabela VI mostra a abundância natural dos isótopos dos três metais estudados e que serão mencionados no decorrer deste trabalho.

TABELA VI - Abundância natural dos isótopos de Al, Cr e Fe.

isótopo	%	isótopo	%	isótopo	%
Al-27	100	Cr-50	4,3	Fe-54	5,8
		Cr-52	83,8	Fe-56	91,7
		Cr-53	9,5	Fe-57	2,2
		Cr-54	2,4	Fe-58	0,3

Escolhemos para isso o intervalo de massa contendo o pico base  $m/e = M(\text{acac})_2^+$ .

Os espectros são mostrados na Fig. 25.

Vimos que para os quelatos de alumínio e crômio o espectro foi idêntico àquele obtido com as amostras sólidas, não evidenciando portanto nenhuma decomposição que pudesse ser detectada por este meio.

Porém, para o complexo de ferro o espectro foi registrado no intervalo  $m/e = 0 - 300$  e vimos que no espectro todo não existiu nenhuma relação isotópica que correspondesse à do ferro citada na Tabela VI.

Tentamos variar a temperatura da coluna, o fluxo do gás de arraste e injetar alíquotas maiores da solução do complexo, mas todas as modificações fracassaram e no espectro apareceram sempre os mesmos picos relativos à produtos de decomposição do complexo. Os três picos mais pronunciados estão relacionados a seguir:

m/e	Int.Rel.(%)	Fragmento
100	34	acac <sup>+</sup>
85	100	acac <sup>+</sup> menos -CH <sub>3</sub>
43	62	CH-C≡O

Com isso nos certificamos que o ferro não estava eluindo ligado a nenhum fragmento e que a curva de eluição se formou em consequência de produtos de sua decomposição, enquanto que todo o ferro ficou retido na coluna cromatográfica.

Esta conclusão está inteiramente de acordo com a de Kawagushi e col.<sup>(82)</sup>, os quais estudaram a detecção de quelatos metálicos, eluindo de um cromatógrafo, por meio da emissão espectrofotométrica, e por outro lado está em desacordo com a conclusão de alguns autores como citado por Moshier e Sievers<sup>(89)</sup> os quais afirmam ter tido sucesso na eluição cromatográfica do Fe(acac)<sub>3</sub>.

Portanto esta nossa experiência decide a dúvida em favor da instabilidade do Fe(acac)<sub>3</sub> numa coluna cromatográfica.

Também o comportamento anômalo do complexo de alumínio pode ser visto na sequência de cromatogramas apresentados na Fig. 26.

Trabalhamos com uma coluna de 0,5m em aço inóx contendo Chromosorb W impregnado com 5% de SE-30; as temperaturas do injetor e detetor foram mantidas constantes em 250°C e o fluxo do gás de arraste em 53ml/min.

Assim procedendo, variamos a temperatura da coluna de 10 em 10°C num intervalo de 150°C até 220°C e notamos que nas temperaturas mais baixas a curva de eluição foi composta por dois picos, um bastante largo seguido de outro mais agudo.

À medida que aumentamos a temperatura de eluição o pico largo tendeu a desaparecer e à uma temperatura de 190°C praticamente desapareceu. Neste ultimo caso a eluição foi tão rápida que o complexo não teve tempo de se decompôr apreciavelmente.

O emprego destes três acetilacetatos estudados, em análise por cromatografia em fase gasosa está limitado ao crômio,

desde que o complexo  $\text{Al}(\text{acac})_3$  não pareceu muito apropriado para uma análise quantitativa do alumínio, pois apresentou evidências de decomposição em algumas das condições utilizadas; finalmente, o complexo de ferro,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , não pode ser empregado nem mesmo para uma análise qualitativa, pois não conseguiu nem eluir intacto de uma coluna cromatográfica em fase gasosa.



#### IV. 1. 2. Estudo dos Trifluoroacetilacetatos

Estes quelatos apresentam um aumento considerável na volatilidade, em comparação com os acetilacetatos, e consequentemente se mostram bastante prometedores para serem separados em temperaturas mais baixas, evitando com isso os problemas da decomposição.

No entanto, como veremos a seguir, uma resolução adequada dos picos relacionados com os complexos de cromo e de ferro não foi conseguida.

Várias experiências para se separar alumínio, cromo e ferro na forma de trifluoroacetilacetatos já foram realizadas por outros pesquisadores, porém uma separação perfeita não foi possível. Conseguiram separar alumínio de cromo<sup>(83,84)</sup> e alumínio de ferro<sup>(85,86)</sup>. Uma comunicação feita por Sievers e col.<sup>(87)</sup> mostrou uma separação parcial de trifluoroacetilacetatos de cromo e ferro usando uma coluna de vidro contendo Gas Chrom Z impregnado com 10% de graxa de polietileno à uma temperatura de 85°C e um fluxo de hélio de 193ml/min, mas os picos foram mal definidos e o retorno à linha de base foi incompleto.

Também Belcher e col.<sup>(88)</sup> conseguiram somente uma separação parcial de cromo e ferro usando uma coluna de cobre contendo Chromosorb G impregnado com 10% de SE-30.

Nossos estudos ficaram limitados ao uso de colunas contendo silicone como fase estacionária e operando com uma vazão do gás de arraste relativamente baixa em comparação à utilizada por Sievers e por Belcher.

A Fig.28 mostra os cromatogramas obtidos na eluição dos três metais complexados com a trifluoroacetilacetona. Na parte superior da figura se encontram as curvas de eluição de cada quelato individualmente. Para os complexos de alumínio e cromo, obtivemos picos finos e bem delineados, enquanto que para o ferro apesar de obtermos um pico fino e com alguma simetria, ele apresentou uma cauda longa que pode ser atribuída à adsorção do complexo na coluna e que vai eluindo contínua e lentamente podendo sofrer uma decomposição durante este processo, pois à medida que elui,

o complexo pode dissociar-se liberando o metal e posteriormente os produtos voláteis desta dissociação é que eluem originando a cauda no cromatograma. Nos cromatogramas apresentados na Fig. 28, os tempos de retenção para os quelatos de alumínio, crômio e ferro são respectivamente:

Quelato	Tempo Ret.(min.)
$\text{Al}(\text{tfa})_3$	0,7
$\text{Cr}(\text{tfa})_3$	1,5
$\text{Fe}(\text{tfa})_3$	1,8

Em seguida, quando uma mistura dos três complexos foi injetada, nas mesmas condições da eluição individual, os compostos de ferro e crômio eluíram simultaneamente.

Diversas tentativas para obter uma melhor resolução mudando as condições de trabalho foram feitas: na Fig. 29 podemos ver a utilização da programação da temperatura sem nenhum sucesso. O cromatograma obtido em se programando a temperatura da coluna de tal modo a permanecer isotérmica à  $110^\circ\text{C}$  por 1,5min e depois aumentar de  $110^\circ\text{C}$  até  $140^\circ\text{C}$  na razão de  $8^\circ\text{C}$  por minuto, mostra a impossibilidade de se separar, mesmo parcialmente, os complexos de ferro e crômio na coluna de 1m x 1/8 em aço inóx contendo 1% de DC-550 impregnado em Chromosorb W.

Outra tentativa foi feita utilizando uma coluna de 0,5m em aço inóx, contendo Varaport 30 impregnado com 5% de SE-30 como fase estacionária; os tempos de retenções obtidos nas condições da Fig. 30 foram os seguintes:

Quelato	Tempo Ret.(min.)
$\text{Al}(\text{tfa})_3$	0,3
$\text{Cr}(\text{tfa})_3$	0,5
$\text{Fe}(\text{tfa})_3$	0,6

Também esta coluna não conseguiu separar, nem mesmo parcialmente, os complexos de ferro e de crômio por mais que variássemos as condições cromatográficas. Ainda tivemos que injetar

alíquotas maiores (0,5µl), desde que usamos um detetor de condutividade térmica cuja sensibilidade é menor à conseguida com o detetor de ionização de chama usado na experiência anterior.

Para estudarmos a composição dos materiais que estão eluindo da coluna cromatográfica, usamos mais uma vez o sistema combinado cromatógrafo de gás/espectrômetro de massa.

Inicialmente tiramos um espectro de massa de cada quelato com o auxílio da sonda para sólidos, a fim de que posteriormente pudéssemos comparar com o espectro obtido da amostra gasosa eluída do cromatógrafo.

Os espectros de massa dos três quelatos mostrando todos os picos detetados entre as massas de 200 - 400 são dados na Fig. 31; as intensidades relativas e os fragmentos relacionados com os maiores picos são apresentados na Tabela VII.

TABELA VII - Intensidade Relativa dos Fragmentos dos Trifluoroacetilacetatonatos à 20eV em amostras sólidas.

m/e	Int.Rel. (%)	Fragmento
264	8	$\text{Al}(\text{tfa})_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
283	26	$\text{Al}(\text{tfa})_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
333	100	$\text{Al}(\text{tfa})_2^+$
293	15	$\text{Fe}(\text{tfa})_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
312	37	$\text{Fe}(\text{tfa})_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
362	100	$\text{Fe}(\text{tfa})_2^+$
224	14	$\text{Cr}(\text{tfa})\text{F}^+$
289	11	$\text{Cr}(\text{tfa})_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
308	6	$\text{Cr}(\text{tfa})_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
358	100	$\text{Cr}(\text{tfa})_2^+$

Estes espectros são característicos de  $\text{Al}(\text{tfa})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  e  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  para uma energia dos elétrons de 20eV. O pico mais proeminente, como já aconteceu nos acetilacetatos, é aquele relacionado com o fragmento  $\text{M}(\text{tfa})_2^+$  (Int.Rel.=100%) e novamente este pico foi escolhido para a identificação do eluente durante a análise.

Podemos ver da Tabela VII, que os picos envolvendo rearranjo químico,  $\text{M}(\text{tfa})^+$  e  $\text{M}(\text{tfa})_2\text{F}^+$  menos  $-\text{CF}_3$  são surpreendentemente maiores do que aqueles envolvendo uma simples fragmentação,  $\text{M}(\text{tfa})_2^+$  menos  $-\text{CF}_3$ ; neste rearranjo envolvendo a migração de átomos de flúor, a posição certa para a qual o halogênio migra não é bem definida, mas presumivelmente se liga ao átomo metálico, como sugerido por Bancroft e col. (105).

Na Fig. 32 uma amostra de 0,2 $\mu\text{l}$  de uma solução 0,2M de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  foi injetada no cromatógrafo acoplado com o espectrômetro de massa.

Quando o pico cromatográfico passou do máximo, tiramos um espectro para nos certificarmos da não decomposição do complexo. O espectro, obtido no intervalo de massa 300-400 foi análogo ao conseguido com a amostra sólida e portanto a eluição não causou nenhuma decomposição detectável por este método de análise.

A Fig. 33 mostra a curva de eluição de uma alíquota de 0,25 $\mu\text{l}$  de uma solução 0,2M de  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ ; como pode ser visto, o cromatograma apresentou uma cauda longa e na posição assinalada foi feito um espectro de massa no qual apareceu a relação isotópica do ferro ligado a um fragmento orgânico. O pico de intensidade máxima corresponde ao fragmento  $\text{Fe}(\text{tfa})_2^+$ .

Pode ser visto também que o pico relativo ao fragmento  $\text{Fe}(\text{tfa})_2\text{F}^+$  menos  $-\text{CF}_3$  (58%) aumentou muito em relação à intensidade do mesmo pico no espectro da amostra sólida (37%). Este pico se mantém mesmo depois que o outro em 362 se reduziu a mais que a metade. Com isso pode-se sugerir que o complexo  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  sofreu pelo menos uma decomposição parcial de tal modo a formar produtos que continuavam eluindo lentamente da coluna cromatográfica.

A Fig. 34 mostra uma curva de eluição e espectro de massa de uma alíquota de 0,2 $\mu\text{l}$  de uma solução 0,2M de uma

mistura de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  e  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ . A temperatura da coluna e injetor foram respectivamente de  $125^\circ\text{C}$  e  $160^\circ\text{C}$ ; a coluna foi aço inóx contendo DC-550 1% em Chromosorb W, a energia dos elétrons de 20eV, a corrente de ionização de 30 $\mu\text{A}$  e o tempo de corrida dos espectros de 1(um) segundo.

Da figura pode ser visto que a parte inicial da curva de eluição é composta quase que exclusivamente do complexo de crômio; a parte média continha ambos os quelatos e no final da curva desapareceu o crômio ficando somente o ferro, que foi identificado pelo pico em  $m/e=362$  no espectro de massa.

Pode ser visto ainda, que os picos devido ao crômio-52 e ferro-56 são separados por causa da diferença na massa atômica. Desde que ambos os complexos tendem a produzir a mesma fragmentação, todos os picos maiores do crômio se encontram abaixo dos correspondentes picos do complexo de ferro com um valor constante de quatro unidades de massa.

No estudo do quelato de alumínio,  $\text{Al}(\text{tfa})_3$ , foi notado o mesmo comportamento anômalo verificado com o  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . A Fig. 35 mostra os cromatogramas onde cada pico eluiu de forma aguda, mas tendo um ombro relativamente grande. A série de três injeções apresentada indica que esta coluna está sendo "condicionada" para o quelato de alumínio de tal modo que este condicionamento bloqueia os pontos ativos da coluna e diminui a adsorção da amostra. Nos casos que teve decomposição considerável, os restos de alumínio que permaneceram espalhados pela coluna, provenientes de injeções anteriores, poderiam reagir com frações novas de  $\text{H}(\text{tfa})$  e ser eluídos gradualmente ou junto com o pico principal, aumentando assim a área do pico. O tamanho das amostras (0,3 $\mu\text{l}$ ), a temperatura da coluna ( $105^\circ\text{C}$ ), e o fluxo do gás de arraste (45ml/min) foram iguais nas três eluições, mas a sensibilidade aumentou várias vezes com as injeções sucessivas. O ombro nunca desapareceu por completo mesmo aumentando-se a série de injeções.

A Fig. 36 mostra uma curva de eluição do  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  à  $115^\circ\text{C}$  com um fluxo de hélio de 50ml/min, onde foram feitos três espectros em momentos diferentes da eluição.

Os picos e intensidades relativas dos espectros a, b e c estão relacionados na Tabela VIII abaixo:

TABELA VIII - Relação dos picos dos espectros de massa do  $\text{Al(tfa)}_3$  eluido do cromatógrafo.

m/e	Int.Rel. (%)	Fragmento	
333	100	$\text{Al(tfa)}_2^+$	} Espectro <u>a</u>
337	35	$\text{Al(tfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CH}_3$	
389	27	$\text{Al(tfa)}_3^+$ menos $-\text{CO-CF}_3$	
333	100	$\text{Al(tfa)}_2^+$	} Espectro <u>b</u>
337	11	$\text{Al(tfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CH}_3$	
389	23	$\text{Al(tfa)}_3^+$ menos $-\text{CO-CF}_3$	
333	100	$\text{Al(tfa)}_2^+$	} Espectro <u>c</u>
337	—	$\text{Al(tfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CH}_3$	
389	5	$\text{Al(tfa)}_3^+$ menos $-\text{CO-CF}_3$	

Comparando os três espectros com o que foi obtido com a amostra sólida, vimos que ainda o pico mais pronunciado foi o relativo ao  $\text{Al(tfa)}_2^+$ , porém no espectro a apareceu um pico em  $m/e=337$  vindo provavelmente de um rearranjo químico que possa estar acontecendo com produtos de decomposição durante a eluição, pois este pico não aparece no espectro de massa da amostra sólida.

No espectro b, o pico em  $m/e=337$  quase desapareceu e o pico em  $m/e=389$  teve sua intensidade diminuída.

No espectro c, o único pico representativo é o do  $\text{Al(tfa)}_2^+$  de  $m/e=333$ .

Se o rearranjo estivesse acontecendo na fonte de íons do espectrômetro de massa para formar o  $\text{Al(tfa)}_2\text{F}^+$  menos  $-\text{CH}_3$ , ele deveria aparecer também no espectro da amostra sólida, pois deveria surgir a partir do  $\text{Al(tfa)}_2^+$  ( $m/e=333$ ).

Portanto, tudo isso sugere que em determinadas

condições de temperatura e gás de arraste, o quelato  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  sofre uma decomposição parcial, de tal modo que os produtos formados aparentemente são mais voláteis e eluem mais rápido produzindo o ombro visto no cromatograma; o complexo  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  vem logo a seguir e nas adjacências do ponto c, praticamente só ele é encontrado.

Foi possível eliminar este ombro anômalo quando trabalhamos à temperatura acima de  $120^\circ\text{C}$  e com um fluxo do gás de arraste maior, fazendo com que o complexo de alumínio se volatilizasse e eluisse mais rápido não tendo tempo suficiente para sofrer uma decomposição considerável ou na pior das hipóteses eluir simultaneamente com os produtos de decomposição dando origem à um único pico no cromatograma, como aparece na Fig.30.

## IV. 1. 3. Estudo dos Hexafluoroacetilacetatos

Sievers e col.<sup>(22)</sup> foram os primeiros pesquisadores que estudaram o comportamento de alguns hexafluoroacetilacetatos por meio da cromatografia de gás.

Os complexos metálicos de hexafluoroacetilacetato apresentam uma volatilidade maior do que os seus homólogos trifluorados e conseqüentemente as análises podem ser feitas à temperaturas pouco acima da ambiente.

As pressões de vapor desses quelatos são suficientemente altas para permitirem a eluição pela coluna à tão baixas temperaturas e assim o problema da degradação térmica pôde ser contornado.

A Fig. 37 contém três cromatogramas dos quelatos estudados. A coluna foi DC-550 1% em Chromosorb W de 1 (um) metro de comprimento em aço inóx, já utilizada no estudo anterior dos trifluoroacetilacetatos. A temperatura de eluição foi de 52°C e o fluxo de nitrogênio de 48ml/min.

Os quelatos injetados individualmente eluíram bem rápido dando origem a picos agudos e simétricos.

O tempo de retenção de cada quelato nas condições descritas sob a figura foram:

Quelato	Tempo Ret. (min)
$\text{Al(hfa)}_3$	0,3
$\text{Cr(hfa)}_3$	0,6
$\text{Fe(hfa)}_3$	0,9

Da figura podemos ver que as três soluções estudadas são 0,1M em  $\text{CCl}_4$  e que para obtermos picos de altura mais ou menos semelhantes, foi necessário injetarmos diferentes volumes; no caso do  $\text{Fe(hfa)}_3$  tivemos que injetar três vezes e meia (0,7µl) o volume injetado de  $\text{Cr(hfa)}_3$ , (0,2µl).

Notamos também que injetando-se sucessivamente alíquotas de  $\text{Fe(hfa)}_3$  de mesmo volume, e nas mesmas condições cro-



matográficas, a altura do pico no cromatograma aumentava gradativamente, mas sempre mantendo a cauda na curva de eluição, analogamente como aconteceu com o  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ .

Este fenômeno pode estar ocorrendo em consequência de uma adsorção quase irreversível e assim apresentar uma eluição lenta, o que explica o aparecimento da cauda; o complexo pode também estar interagindo com a fase estacionária ou ainda reagindo com as paredes metálicas do sistema usado, e os produtos formados desta interação dão origem à cauda observada.

Esta interação com as paredes metálicas está sendo sugerida em analogia à uma comunicação de Moshier e col. <sup>(86)</sup>, segundo os quais a análise dos efluentes de várias injeções de  $\text{Cu}(\text{tfa})_2$  revelou duas espécies de cores diferentes. Além do  $\text{Cu}(\text{tfa})_2$  azul, uma banda de um sólido vermelho de alta volatilidade foi obtida e identificada como  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  e com isso sugeriu que o  $\text{Cu}(\text{tfa})_2$  reagiu com as partes metálicas do sistema formando o  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ .

Neste caso estudado por Moshier, o complexo foi de cobre com trifluoroacetilacetona produzindo  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ , mas em nossos estudos o complexo injetado foi  $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ , e a interação com as paredes metálicas pode produzir lentamente mais  $\text{Fe}(\text{hfa})_3$  que elui continuamente.

A Fig.38 mostra um cromatograma típico, que foi obtido na injeção de uma mistura dos quelatos de  $\text{H}(\text{hfa})$ . A figura indica que esses metais podem ser facilmente separados pela cromatografia de gás nas condições descritas.

A altura do pico do quelato de ferro no cromatograma a foi aproximadamente a metade do pico do quelato de alumínio; no cromatograma b os picos dos complexos de alumínio e de cromo aumentaram proporcionalmente, porém o do complexo de ferro aumentou muito, quase igualando-se em altura ao do alumínio.

Isso sugere uma adsorção do  $\text{Fe}(\text{hfa})_3$  e que vai diminuindo à medida que mais complexo passa pela coluna "condicionando-a" para esse complexo.

A Fig.39 mostra dois cromatogramas característicos dos três quelatos nos quais usamos programação da temperatura da coluna na tentativa de melhorar a separação anteriormente realizada isotermicamente a  $52^\circ\text{C}$ .

No cromatograma a a temperatura foi programada de  $45^{\circ}\text{C}$  até  $85^{\circ}\text{C}$  à razão de  $20^{\circ}\text{C}$  por minuto; a separação não melhorou muito, somente os picos de alumínio e crômio ficaram um pouco mais afastados.

No cromatograma b uma nova programação de  $40^{\circ}\text{C}$  até  $60^{\circ}\text{C}$  à razão de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto foi feita; como podemos ver, a separação melhorou em relação a obtida anteriormente e nenhum pico está interferindo com o adjacente; no entanto, o retorno à linha de base após a eluição do quelato de ferro foi incompleto nestas condições.

Na tentativa de se conseguir melhorar ainda mais a separação, preparamos uma coluna mais comprida, de 2,5m contendo Varaport 30 impregnado com 3% de SE-30.

Um cromatograma típico obtido com esta coluna é mostrado na Fig.40. Os complexos de crômio e ferro foram separados apenas parcialmente à uma temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  e um fluxo de nitrogênio de 20ml/min. A concentração do quelato de ferro foi o dobro daquela do alumínio e do crômio.

Portanto, para o estudo através do sistema conjugado cromatógrafo de gás/espectrômetro de massa empregamos a coluna de 1(m) metro contendo 1% de DC-550 em Chromosorb W, com a qual logramos uma separação razoavelmente boa.

Para este estudo, um espectro de massa de uma amostra sólida de cada quelato foi feito para posteriormente compararmos com o espectro obtido da amostra gasosa que eluiu do cromatógrafo.

A Fig. 41 mostra os espectros característicos dos três quelatos registrados num intervalo de massa de 200-500 com uma energia dos elétrons ionizantes de 20eV.

Os picos com as intensidades relativas e fragmentos estão relacionados na Tabela IX, a seguir:

TABELA IX - Intensidades relativas dos fragmentos dos Hexafluoro-acetilacetatos a 20eV

m/e	Int.Rel.(%)	Fragmento
466	100	$\text{Cr(hfa)}_2^+$
416	20	$\text{Cr(hfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
397	4	$\text{Cr(hfa)}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
278	60	$\text{Cr(hfa)F}^+$
259	11	$\text{Cr(hfa)}^+$
228	13	$\text{Cr(hfa)F}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
209	7	$\text{Cr(hfa)F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
470	100	$\text{Fe(hfa)}_2^+$
420	48	$\text{Fe(hfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
401	40	$\text{Fe(hfa)}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
282	10	$\text{Fe(hfa)F}^+$
263	6	$\text{Fe(hfa)}^+$
232	11	$\text{Fe(hfa)F}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
213	44	$\text{Fe(hfa)F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
441	100	$\text{Al(hfa)}_2^+$
422	7	$\text{Al(hfa)}_2^+$ menos $-\text{F}$
391	15	$\text{Al(hfa)}_2\text{F}^+$ menos $-\text{CF}_3$
372	4	$\text{Al(hfa)}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$
357	4	$\text{Al(hfa)}_2^+$ menos $-\text{CF}_3$ e $-\text{CH}_3$
253	3	$\text{Al(hfa)F}^+$
204	4	$\text{Al(hfa)F}^+$ menos $-\text{CF}_3$

Também neste caso dos hexafluoroacetilacetatos podemos ver que os picos envolvendo rearranjo químico,  $M(hfa)F^+$ ,  $M(hfa)_2F^+$  menos  $-CF_3$ ,  $M(hfa)F^+$  menos  $-CF_3$  são maiores do que os envolvendo uma simples fragmentação,  $M(hfa)_2^+$  menos  $-CF_3$ .

A Fig. 42 mostra o cromatograma e o espectro de massa de uma amostra de  $0,3\mu l$  de  $Cr(hfa)_3$ . A temperatura da coluna foi de  $52^\circ C$  e o fluxo de hélio de  $40 ml/min$ .

O espectro tirado na posição indicada no cromatograma e registrado no intervalo de massa de 400-500, revela exatamente os mesmos picos obtidos quando tirado com a amostra sólida.

Isto sugere que o quelato de crômio elui sem nenhuma decomposição, pelo menos considerando-se a forma simétrica do pico no cromatograma e os picos no espectro de massa.

A Fig. 43 apresenta uma curva de eluição e o espectro de massa do  $Al(hfa)_3$  obtidos nas condições descritas na figura. Novamente, o cromatograma bem traçado que obtivemos e o espectro de massa identico ao da amostra sólida, sugere que este quelato elui intacto do cromatógrafo.

A Fig. 44 mostra a curva de eluição típica do  $Fe(hfa)_3$ . A temperatura da coluna foi de  $58^\circ C$  e o fluxo de hélio de  $40 ml/min$ . À medida que o quelato eluiu tiramos seis espectros de massa nas posições assinaladas sobre a curva. Com este procedimento pudemos estudar a composição do material que eluiu em cada um daqueles instantes.

Os espectros de massa são mostrados respectivamente em, a, b, c na Fig. 45 e d, e, f na Fig. 46.

No espectro a, tirado pouco antes da curva de eluição atingir o seu máximo, a relação dos picos é semelhante aquela obtida com a amostra sólida. Também no espectro b a mesma relação foi obtida; no espectro c já notamos o aparecimento de um pico de  $m/e=416$  com uma intensidade bastante pronunciada, porém ainda o pico de  $m/e=470$  foi o proeminente.

Nos espectros d e e, da Fig. 46, o pico  $m/e=416$  tornou-se predominante, enquanto que os picos  $m/e=420$  e  $470$  diminuíram drasticamente de intensidade.

Finalmente, no espectro  $f$  tirado um minuto após o início da eluição do complexo, o pico  $m/e = 470$  caiu para uma intensidade de 16% e o  $m/e = 420$  quase desapareceu.

Este pico de  $m/e = 416$  não existe no espectro da amostra sólida, aparecendo somente quando o complexo eluiu da coluna cromatográfica. Notamos ainda que este fragmento deve conter ferro, pois ele apresenta as mesmas relações isotópicas encontradas no pico  $m/e = 470$ , ou seja  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Fe}$ .

O aparecimento deste pico pode estar relacionado com uma decomposição e um posterior rearranjo para formar o produto, ainda contendo o íon metálico, mas com uma volatilidade diminuída.

Uma outra interpretação para o aparecimento deste pico pode ser feita do seguinte modo: da Tabela IX vemos que o pico de  $m/e=416$  é atribuído ao fragmento  $\text{Cr(hfa)}_2\text{F}^+$  menos  $-\text{CF}_3/$ , daí se algum cromo ficou na coluna (proveniente de injeções anteriores) este cromo pode estar reagindo com hfa, em consequência de alguma decomposição do  $\text{Fe(hfa)}_3$ , e assim eluir lentamente produzindo a cauda no cromatograma e o pico no espectro de massa. Se lembramos que a relação isotópica do cromo é semelhante ao do ferro, esta explicação é bem cabível.

Para afastar esta dúvida teremos que trabalhar com isótopos radioativos de cromo e ferro e registrar o espectro gama do material eluído. Este é um trabalho que será feito ainda por nós.

## IV. 2. Formação dos Quelatos Metálicos e sua Extração com Solventes.

Esta parte da dissertação descreve o trabalho experimental no qual empregamos técnicas com radiotraçadores para estudar uma variedade de problemas relacionados com a formação e a subsequente extração com solventes de beta-dicetonatos metálicos e a sua medição por métodos nucleares depois de eluir de uma coluna de um cromatógrafo de gás.

### IV. 2. 1. Introdução

Os métodos de extração são atualmente procedimentos de rotina aplicados à química analítica. São amplamente utilizados não somente na separação de elementos, mas também em muitos métodos analíticos instrumentais a fim de aumentar a sensibilidade das determinações.

A extração envolve a conversão do elemento da forma iônica na solução aquosa, para uma forma não polar que pode ser extraída por um solvente orgânico.

Os processos que acompanham a passagem do composto extraído através da interface de um sistema de duas fases, não são ainda completamente explicados. Muito pouco é conhecido sobre a estrutura da camada da interface de tais sistemas.

Quase todos os reagentes orgânicos comumente empregados na formação de quelatos não apresenta seletividade, e por esse razão uma escolha adequada das condições experimentais para a extração se torna muito importante.

Os parâmetros mais importantes cujas variações asseguram a separação dos elementos, envolvem um ajustamento do pH e o uso de agentes complexantes que mascaram alguns elementos mantendo-os na fase aquosa. É também possível usar mais de um solvente, variar a concentração do reagente e ainda tirar vantagem das diferentes velocidades de extração de alguns elementos em presença de outros.

A falta de seletividade dos reagentes, citada atrás, que é uma característica indesejável durante o processo de separação por extração, muitas vezes torna-se conveniente quando a extração do quelato é usada para uma finalidade diferente, por exemplo, como um método de concentração. Em qualquer caso, a concentração relativa, isto é, o enriquecimento de micro-componentes relativo à macro-componentes, também é uma espécie de separação.

Após a separação, os elementos são determinados por um método analítico adequado. Uma separação pode ser realizada tendo-se diferentes objetivos em mente: determinação do elemento e sua identificação, purificação, separação de um radionuclídeo, etc.

A determinação analítica que quase sempre é o objetivo principal, pode ser feita de vários modos, e um desses métodos é aquele no qual o elemento extraído é determinado diretamente no extrato. Este processo pode ser feito medindo-se a absorção de luz do complexo, sua fluorescência, sua radioatividade, quando existente, ou ainda outras propriedades.

Uma técnica extremamente útil é a combinação da extração de quelatos com a cromatografia de gás dos complexos extraídos; o extrato pode ser cromatografado diretamente. O método pode ser aplicado a compostos voláteis que apresentam alta estabilidade térmica, propriedade esta mostrada por alguns complexos de beta-dicetonas: acetilacetatos, ou seus derivados fluorados, trifluoroacetilacetatos, hexafluoroacetilacetatos, heptafluoroacetilacetatos, ou ainda de alquil-derivados da acetilacetona, como o dipivaloilmeteno.

O método da cromatografia de gás na separação e determinação é algumas vezes combinado com sucesso com a extração preliminar dos complexos. Essa técnica foi aplicada provavelmente pela primeira vez na determinação de traços de crômio(III) na forma de acetilacetato por Brandt<sup>(90)</sup> como citado por Scribner<sup>(85)</sup>.

Quando no processo de extração de um composto usamos um isótopo radioativo do íon metálico, que será posteriormente injetado num cromatógrafo, podemos acoplar à saída do mesmo um sistema de detecção nuclear através de um detetor de cintilação de NaI(Tl) ou um semicondutor de Ge(Li) de maior resolução.

Em nossos estudos ficamos limitados ao Cr-51 desde que dentre os três metais estudados pelo método da cromatografia de gás/espectrometria de massa ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) somente os quelatos de cromo se comportaram bem com todos os ligantes em relação à cromatografia de gás; os quelatos de alumínio são estritamente dependentes das condições utilizadas para eluírem bem e o quelato de ferro pouco se prestou; pois quando não se decompõe completamente, sofre pelo menos uma decomposição parcial.

Tendo-se em conta ainda a dificuldade em se obter isótopos radioativos de ferro ( $^{55}\text{Fe}$  ou  $^{59}\text{Fe}$ ) e do alumínio ( $^{26}\text{Al}$ ) que devem ser importados e que este último só pode ser produzido em um ciclotron e não em um reator comum, ficamos restringidos ao estudo da extração com solventes, cromatografia de gás e a detecção da radiação dos complexos de cromo-51.

As beta-dicetonas são bastante usadas como reagentes para a extração de metais com solventes<sup>(91)</sup>. A aplicação da cromatografia de gás na análise de quelatos metálicos, especialmente fluoroacetilacetatonatos, tem sido bastante estudada, porém poucos estudos sobre a formação quantitativa dos quelatos, através de uma extração direta, tem sido feitos.

O presente trabalho descreve as condições de formação e extração de complexos de cromo com uma solução benzênica dos cinco ligantes citados. O efeito do pH e a presença de carregadores foram estudados. Usaram-se condições ótimas para a extração e cromatografia de gás dos complexos formados, e a detecção foi realizada por métodos nucleares.

Em todas as extrações a mistura reagente foi aquecida a  $150^{\circ}\text{C}$  por 30min desde que o cromo é extraído muito lentamente a frio. A extração lenta do cromo do meio aquoso decorre do fato de que o seu aquo-complexo é muito estável. Por exemplo, a velocidade de extração de cromo(III) por acetilacetona num pH=2,0 foi explorada por Freiser<sup>(92)</sup> para separar este elemento de alumínio, ferro, vanádio, molibdênio e titânio. Após a extração destes elementos interferentes, o pH da solução aquosa foi elevado até 7 e refluxado com acetilacetona por 30min para converter o íon Cr(III) na forma do quelato que foi depois extraído com clorofórmio.



#### IV. 2. 2. Procedimento para o cálculo da porcentagem de crômio extraído.

No caso geral de extração com solventes, a distribuição total do elemento entre os dois solventes é dada por uma razão de distribuição  $D$  definida como:

$$D = \frac{(C)_{\text{org.}}}{(C)_{\text{aq.}}}$$

onde os parenteses representam a concentração total do elemento nas fases orgânica e aquosa.

Esta razão de distribuição pode também ser expressa como um termo de eficiência, %E. Em nossos trabalhos %E foi obtida a partir das atividades medidas na fase orgânica e na fase aquosa e calculada por meio da fórmula:

$$\%E = \frac{\text{Atividade na F. Org.}}{\text{Atividade na F. Org.} + \text{Atividade na F. Aq.}} \cdot 100$$

#### IV. 2. 3. Reação e extração de crômio-51, usando uma solução de crômio não radioativo como carregador; Extração em fase única e em duas fases.

Nesta experiência foi usada uma solução de  $^{51}\text{CrCl}_3$  contendo 163,8  $\mu\text{g}$  de Cr/ml e 1,16 mCi/ml; e uma solução saturada de crômio natural (58,5g  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) para atuar como carregador, contendo 2,20 mmoles de crômio por mililitro de solução. A concentração dos ligantes foram de 1M em benzeno.

O procedimento usado na extração foi descrito na parte experimental. Inicialmente as duas soluções de crômio, radioativo e natural, foram levadas à um pH próximo de 5,5, usando-se papel indicador universal para a solução de Cr-51 e um pHmetro

Beckman para a solução de cromo natural. Também a água deionizada necessária para separar as fases nas extrações em fase única, foi levada a um pH=5,5 usando-se para isso uma solução de NaOH 0,1N.

Para a extração foram colocados 25  $\mu$ l de  $^{51}\text{CrCl}_3$  e 25  $\mu$ l da solução de cromo natural e 500  $\mu$ l da solução benzênica 1M dos ligantes.

Os resultados obtidos nesta experiência estão apresentados nas Tabelas X e XI a seguir:

TABELA X - Resultados da reação e extração de cromo em fase única

Ligante	Fase Orgânica			Fase Aquosa			%E
	Volume Total $\mu$ l	Volume Medido $\mu$ l	Atividade F. Org.*	Vol. Tot. $\mu$ l	Vol. Med. $\mu$ l	Ativid. F. Aq.*	
H(acac)	480	400	41095	950	100	4123	90,9
H(tfa)	500	400	35697	950	100	2575	93,0
H(hfa)	500	400	26671	950	100	7334	78,4
H(dpm)	500	300	19380	950	100	2097	90,3
H(fod)	430	400	55525	950	100	1682	97,0
Branco	500	300	23	950	100	14076	0,2

\* Cada valor de atividade na tabela representa uma média líquida (sem fundo) de três medidas feitas por 10 seg e estão corrigidas para geometria e tempo morto de acordo com o procedimento descrito no Apêndice A.

TABELA XI - Resultados da reação e extração de crômio no sistema bifásico.

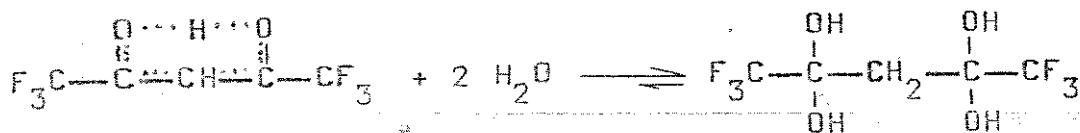
Ligante	Fase Orgânica			Fase Aquosa			%E
	Volume Total $\mu$ l	Volume Medido $\mu$ l	Atividade F. Org. *	Vol. Tot. $\mu$ l	Vol. Med. $\mu$ l	Ativid. F. Aq. *	
H(acac)	430	400	43298	50	25	2324	95,0
H(tfa)	430	400	34939	50	25	422	98,8
H(hfa)	470	200	38088	50	25	932	97,6
H(dpm)	500	300	3032	50	25	14214	17,6
H(fod)	430	300	20878	50	25	2963	87,6
Branco	500	300	15	50	25	16385	0,1

\* Cada valor de atividade na tabela representa uma média líquida de três medidas feitas por 10 seg (sem fundo) e estão corrigidas para geometria e tempo morto de acordo com o procedimento descrito no Apêndice A.

Os resultados apresentados nas Tabelas X e XI indicam que fazendo-se a extração num pH=5,5 e usando-se um carregador, o Cr(III) é extraído quase quantitativamente pelos ligantes: acetilacetona, trifluoroacetilacetona e heptafluorooctanodiona, tanto em fase única quanto no sistema bifásico.

O dipivaloilmetano apresentou uma extração praticamente quantitativa em fase única, porém na extração bifásica extraiu apenas 17,6% do crômio. Isso pode estar relacionado com valores do coeficiente de distribuição da dicetona entre a fase aquosa e o solvente orgânico (benzeno) e/ou com valores do pH da fase aquosa que pode não ser o mais adequado para a extração com esta dicetona.

Com a hexafluoroacetilacetona a extração em fase única chegou a um máximo de 78,4% enquanto que na extração bifásica deu-se de modo quase quantitativo. Neste caso deve-se considerar que a hexafluoroacetilacetona reage mais rapidamente com a água formando o composto hidratado<sup>(93)</sup>:



O composto hidratado é um sólido cristalino branco, solúvel em água, éter etílico e etanol, mas insolúvel em benzeno e em éter de petróleo.

#### IV. 2. 4. Estudos por cromatografia de gás dos extratos benzênicos de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ e $\text{Cr}(\text{fod})_3$

A fim de que os extratos benzênicos sejam úteis para a análise cromatográfica é necessário que o tempo de retenção do complexo metálico difira razoavelmente daquele do solvente e do ligante em excesso, para evitar com isso que os picos dos quelatos apareçam como um ombro mal resolvido na cauda da eluição do ligante, dificultando qualquer consideração quantitativa.

Para se realizar esta experiência o processo de extração foi repetido, mas omitiu-se a presença do  $^{51}\text{CrCl}_3$  e no seu lugar foram colocados 25  $\mu\text{l}$  de água deionizada num pH=5,5. Esta adaptação foi necessária para não contaminar o cromatógrafo com material radioativo.

##### a. Cromatografia de gás do $\text{Cr}(\text{tfa})_3$

Os cromatogramas da Fig. 47 são característicos da eluição do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  extraído em fase única. O cromatograma (A) foi obtido injetando-se diretamente uma amostra da fase orgânica. Pode ser visto a enorme cauda que aparece devido ao excesso da  $\text{H}(\text{tfa})$ . O pico do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  surge com um tempo de retenção de 1,1min sobre a cauda do ligante. Uma tentativa para melhorar o aspecto do cromatograma, foi lavando-se 100  $\mu\text{l}$  da fase orgânica duas vezes com 100  $\mu\text{l}$  de uma solução de  $\text{NaOH}$  0,1N. Uma parte do ligante livre foi retirado na forma do sal de sódio solúvel na fase aquosa.

O cromatograma (B) foi obtido injetando-se uma amostra desta fase.

Posteriormente, uma outra amostra de 100  $\mu$ l da fase orgânica original foi tratada uma só vez com 100  $\mu$ l com uma solução de NaOH 1N e uma alíquota foi injetada no cromatógrafo. O resultado é mostrado no cromatograma (C), onde o pico referente ao  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  aparece bem delineado e livre da interferência da cauda imposta pelo excesso do ligante.

A Fig. 48 mostra os cromatogramas obtidos na eluição de 0,15  $\mu$ l de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  em benzeno/H(tfa) a uma temperatura de 130°C. As duas amostras foram injetadas sem tratamento com NaOH. No cromatograma (A) o  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  formou-se e foi extraído em fase única e no cromatograma (B) o  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  formou-se e foi extraído no sistema bifásico. Comparando as alturas dos picos nos dois cromatogramas podemos ver que são praticamente iguais, indicando que as quantidades de crômio extraído em ambos os processos são semelhantes.

#### b. Cromatografia de gás do $\text{Cr}(\text{fod})_3$

A Fig. 49 mostra os cromatogramas da eluição de 0,2  $\mu$ l de  $\text{Cr}(\text{fod})_3$  formado e extraído em fase única. No cromatograma (A) a fase orgânica foi injetada sem tratamento com NaOH. No cromatograma (B) a fase orgânica foi lavada duas vezes com uma solução de NaOH 0,1N para retirar o excesso do ligante. Muito pouco ligante livre foi retirado. Com a intenção de repetir o sucesso conseguido com o  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  quando lavado com NaOH 1N, o procedimento foi repetido e 100  $\mu$ l de  $\text{Cr}(\text{fod})_3$  em benzeno e o excesso do ligante foi tratado com 100  $\mu$ l de uma solução de NaOH 1N. O uso deste NaOH 1N para remover o excesso do H(fod) resultou na formação de um precipitado gelatinoso branco que absorve o  $\text{Cr}(\text{fod})_3$ , segundo descrição de Taylor<sup>(94)</sup> para a extração de cobalto(III) com H(fod).

O precipitado formado foi insolúvel tanto na fase aquosa quanto na orgânica. Solubilizou-se em etanol porém, quando este foi adicionado e o  $\text{Cr}(\text{fod})_3$  liberado para a fase benzênica, uma só fase se formou devido a miscibilidade do sistema água/etanol/benzeno.

Se mais água era adicionada na esperança de separar as fases, voltava a formar o precipitado gelatinoso. Com esta impossibilidade de se usar o NaOH 1N para retirar o excesso do H(fod) e o insucesso em se eliminar o ligante livre com o NaOH 0,1N, novas tentativas foram feitas com o objetivo de minimizar a interferência do ligante livre, variando-se alguns parâmetros cromatográficos durante a eluição do complexo.

A Fig. 50 mostra o cromatograma de uma amostra de 0,2 µl de  $\text{Cr(fod)}_3$  extraído no sistema bifásico. A amostra foi lavada com NaOH 0,1N duas vezes e a temperatura da coluna foi de 135°C. Nestas condições, a interferência da cauda da eluição do ligante é praticamente insignificante.

A Fig. 51 mostra o cromatograma de 0,2 µl de  $\text{Cr(fod)}_3$  extraído no sistema bifásico, onde a fase orgânica foi lavada com duas porções de NaOH 0,1N. Inicialmente a temperatura da coluna foi mantida a 40°C até sair o H(fod). Pode ser visto que nestas condições o H(fod) eluiu separado do benzeno com um tempo de retenção de 0,5min. Após eluir o ligante livre a temperatura é elevada rapidamente até 150°C. A primeira flexa indicativa no cromatograma mostra o início do aquecimento e a segunda mostra o instante em que a temperatura atingiu os 150°C e estabilizou. A seguir o  $\text{Cr(fod)}_3$  eluiu com um tempo de retenção de 4,6min, para o isômero trans.

Deste modo também podemos eliminar a interferência do ligante em excesso e é possível realizar medições quantitativas do Cr(III) com o H(fod).

Na curva de eluição do  $\text{Cr(fod)}_3$  existem sempre dois picos cromatográficos, atribuídos aos isômeros geométricos cis e trans do quelato. Esta separação por cromatografia de gás já foi feita anteriormente por Sievers e col.<sup>(16)</sup> usando uma coluna de Apiezon L 10% em Chromosorb Z numa temperatura de 170°C e com um fluxo de hélio de 120ml/min.

As duas estruturas moleculares, cis e trans, do  $\text{Cr(fod)}_3$  são mostradas na Fig. 52.

No isômero cis, os três grupos  $\text{C}_3\text{F}_7$  são adjacentes e estão do mesmo lado da face superior frontal da estrutura octaédrica.

No isômero trans, um dos ligantes é invertido de tal modo que um grupo  $C_3F_7$  permanece ainda cis com um dos grupos  $C_3F_7$ , mas é trans com o outro. Como o isômero cis tem os três grupos  $C_3F_7$  do mesmo lado da molécula, deve ser mais polar do que o isômero trans. Devido a maior polaridade do isômero cis, ele deve ser menos volátil do que o isômero trans. Consequentemente o isômero trans deve eluir mais rapidamente, como foi descrito por Sievers e col.<sup>(22)</sup>

Também o  $Cr(tfa)_3$  pode ser separado em seus isômeros cis e trans, porém necessita para isso colunas mais compridas do que as usadas por nós (1 metro de comprimento). Esta separação foi conseguida por Sievers e col.<sup>(22)</sup> usando uma coluna de 3,3m de comprimento por 1/4 de polegada de diâmetro, contendo 5% de sílica ne Dow Corning para alto vácuo sobre Chromosorb W 30-60 mesh. A temperatura da coluna foi de  $115^{\circ}C$  e o fluxo do gás de arraste (hélio) foi de 140 ml/min.

#### IV. 2. 5. Detecção de $Cr(tfa)_3$ e $Cr(fod)_3$ com um detetor de cintilação, após a eluição de um cromatógrafo de gás.

Para mostrar a viabilidade de detecção do efluente de um cromatógrafo de gás com um detetor de cintilação, o procedimento para a formação e extração do  $Cr(tfa)_3$  e  $Cr(fod)_3$  usando  $^{51}Cr$ , descrito na parte experimental, foi realizado e os extratos benzênicos foram injetados em uma coluna cromatográfica mantida na temperatura desejada por meio de uma fita de aquecimento. Os radio-cromatogramas obtidos para  $Cr(tfa)_3$  e  $Cr(fod)_3$ , na forma integral, desde que as amostras apresentavam baixas atividades, estão representados nas Fig. 53 e Fig. 54.

Com a coluna operando a  $152^{\circ}C$  para a eluição do  $Cr(fod)_3$  o tempo de retenção foi de 1(um) minuto, enquanto que a  $130^{\circ}C$  o tempo de retenção para o  $Cr(tfa)_3$  foi de 2 minutos.

As amostras, à medida que eluíam eram recebidas em um tubo de vidro contendo carvão ativado sobre o qual os quelatos com o íon metálico radioativo devem ficar adsorvidos para não

contaminar a atmosfera ambiente com o composto radioativo e principalmente para manter o material sobre o detetor de tal modo a permitir registrar um espectro de raios gama quando fôr necessário.

A detecção com um detetor de radiação dispensa a lavagem das amostras injetadas com a solução de NaOH para retirar o excesso do ligante, pois estamos medindo a radioatividade do cromo e o ligante em excesso não interfirirá.



### Conclusões

Apartir dos resultados obtidos durante este trabalho, podemos tirar algumas conclusões com respeito aos melhores ligantes, condições de análise e vantagens das técnicas empregadas.

Dos resultados das Tabelas X e XI vemos que para a acetilacetona, trifluoroacetilacetona e heptafluorooctanodiona, o processo de extração é indiferente, pois ambos (fase única e sistema bifásico) levam a valores praticamente quantitativos. Para a hexafluoroacetilacetona os resultados só são significativos na extração bifásica, enquanto que para o dipivaloilmetano os resultados foram satisfatórios somente na extração em fase única.

Além dos resultados da extração devemos considerar também que a acetilacetona, apesar de realizar uma extração boa, requer temperaturas elevadas para a eluição implicando em perigo de decomposição devido a pouca estabilidade térmica de seus complexos.

Também os quelatos de dipivaloilmetano requerem temperaturas relativamente altas para sua eluição, 170°-200°C. Um cromatograma característico da eluição do  $\text{Cr}(\text{dpm})_3$  extraído em fase única é mostrado na Fig. 55. Quando foram utilizadas colunas mais longas, não foi possível obter picos de eluição discretos para este complexo.

O uso de traçadores no estudo da técnica da radio cromatografia mostrou a possibilidade do acoplamento da cromatografia de gás/análise por ativação e espectrometria gama. Este método pode ser ainda melhorado para o caso de misturas complexas quando dois quelatos ou mais saem simultaneamente, utilizando-se um detector do tipo semicondutor  $\text{Ge}(\text{Li})$  de alta resolução para resolver estes picos compostos. Existe a vantagem também de que a fase orgânica durante a extração pode ser injetada diretamente no cromatógrafo sem nos importarmos em eliminar o excesso do ligante. Considere-se ainda que por esse método não haverá perigo de contaminação da amostra durante o manuseio no laboratório, pois vamos medir apenas o material existente na amostra originalmente irradiada no reator.

A utilidade do sistema combinado cromatógrafo de gás/espectrômetro de massa pôde ser mostrada. Com ele pudemos esclarecer a dúvida estabelecida entre dois grupos de pesquisadores, a respeito da eluição do  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  que para um grupo eluia bem e para o outro havia decomposição; aqui foi possível constatar que este composto se decompõe totalmente durante a eluição.

Como técnica que permite determinar se um composto sofreu decomposição ou não, diretamente na saída da coluna cromatográfica, se mostra bastante prometedora, pois atualmente o que se fez sempre foi coletar a amostra na saída do cromatógrafo, obter novamente o ponto de fusão e espectro infravermelho e comparar com os valores originais; processo um tanto dispendioso em relação ao desenvolvido por nós.

O método serve também para estudar picos cromatográficos complexos. Como exemplo temos os resultados mostrados na Fig. 34 da cromatografia de uma mistura de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  e  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  que eluem simultaneamente e podem ser identificados no espectro de massa.

## APÊNDICE A

### "Calibração para correção de geometria e tempo morto por meio da auto-diluição"

#### Introdução

Como foi descrito no texto, os métodos de extração usados envolveram a medição da radioatividade de diferentes volumes de solução o que nos obrigou a fazer correções para as diferentes geometrias de contagem.

Correções para tempo morto foram necessárias também, devido a que as atividades das amostras variaram entre limites bastante grandes, de acordo com as eficiências das extrações. Estas correções foram feitas no fim do trabalho, quando restava uma quantidade muito pequena de  $\text{Cr-51}$ , insuficiente para preparar uma série de padrões de contagem do modo usual (soluções permanentes). Isso nos levou a desenvolver um método novo de preparação de padrões para estas correções com uma quantidade mínima de radionuclídeos. Este método foi chamado de "auto-diluição ou diluição transitória" e é descrito a seguir.

#### O Método

Entende-se por diluição transitória aquela onde um volume  $V$  é usado para a medida e que posteriormente pode ser diluído para a preparação de outros padrões, como por exemplo para a correção do tempo morto de um detetor de radiação.

O método usado por nós para as correções das atividades medidas consiste em substituir parte de cada padrão sucessivo por uma igual quantidade de diluente,  $V_i$ , de tal modo a manter o volume total constante e igual ao volume  $V$  inicial necessário para a calibração.

O processo como um todo pode ser visto na Fig. 56.

O fator  $f$  nesta figura é a razão entre o volume trocado e  $V$  e pode ser constante ou variável ao longo de uma série de medidas, de acordo com os valores de concentração desejados.

Para calcular o volume a ser trocado para passar da concentração  $C_{i-1}$  a  $C_i$ , usou-se a equação:

$$V_i'' = V(1 - C_i/C_{i-1})$$

O outro modo de usar este método é fixando-se um volume constante para a solução a ser trocada pelo diluente ao longo da série de diluições. Este volume será  $V_i''$  e a fração relativa ao volume mínimo fixado será  $f = V_i''/V$ . Neste caso, as concentrações  $C_i$  não são escolhidas arbitrariamente, mas dependem de  $C_0$  e  $f$ .

Para facilitar a escolha de um fator  $f$  adequado e um determinado número de diluições para o intervalo  $(C_0 - C_i)$  desejado, usaram-se as seguintes equações:

$$i = \text{LN}(C_i/C_0)/\text{LN}(1-f)$$

$$f = 1 - \text{EXP}(\text{LN}(C_i - C_0)/i)$$

e a tabela de concentrações relativas foi gerada pela calculadora HP-9820 por meio de um programa baseado na equação:

$$C_i = C_0(1-f)^i$$

### As Diluições

Devido às características dos diferentes métodos usados, os volumes a serem medidos variaram entre 0,1ml e 1,5ml. As medidas foram feitas com um detetor de cintilação de NaI(Tl) tipo poço, acoplado com um analisador monocanal/escalímetro/medidor de tempo, e obviamente, para obtermos resultados mais precisos foram necessárias correções para geometria e tempo morto.

Para isso, usamos uma alíquota de 100µl da solução original de Cr-51 tendo ainda uma alta atividade (mais que 40000 cps) e a diluímos sucessivamente mediante a adição de volumes diferentes de água a fim de reproduzir os volumes medidos antes e após as extrações. Os valores aqui obtidos estão apresentados na parte superior da Tabela XII. A cada passo a atividade foi medida várias vezes antes que a próxima diluição fosse feita, e as medidas foram usadas para traçar uma curva para correção de geometria como é mostrado na Fig. 57.

A seguir, os 2,00ml do padrão ainda tendo a atividade total, foram diluídos sucessivamente usando uma pipeta de 0,5ml, isto é, um valor constante para o fator de diluição  $\tilde{f}=0,25$ , e as próximas diluições, após serem medidas várias vezes cada uma foram usadas para traçar a curva para a correção do tempo morto (os dados estão mostrados na parte inferior da Tabela XII e foram usados na Fig.58).

Na Tabela XII definimos:

1) a atividade relativa:  $A = \frac{C_i}{C_o}$

onde  $C_i$  é a concentração na i-ésima diluição e  $C_o$  é a concentração inicial.

2) a relação de contagem:  $R_c = \frac{N_i/N_b}{C_i/C_o}$

onde  $N_b$  é o valor da atividade tomada como base, e é diferente para geometria e tempo morto.

3) o fator de correção:  $F_c = \frac{C_i/C_o}{N_i/N_b}$

TABELA XII - Diluições Para a Preparação de Curvas Para Correção de Geometria e Tempo Morto.

Diluição	Volume do Solvente $V_i$ ( $\mu$ l)		Volume Atual $V_i$ ( $\mu$ l)	Atividade Relativa A	Médias das Medições. $N_i$ (c/10seg)	Relação de Contagem. $R_c$	Fator de Correção $F_c$
	Adicionado.	Trocado.					
Geometria	0		100	1,000	545901	1,000	1,000
	1	100	200	1,000	541165	0,991	1,009
	2	200	400	1,000	538270	0,986	1,014
	3	100	500	1,000	535845	0,982	1,019
	4	400	900	1,000	531960	0,974	1,026
	5	600	1500	1,000	525583	0,963	1,039
	6	500	2000	1,000	520250	0,953	1,049
Tempo Morto	7	500	2000	0,750	390543	0,647	1,545
	8	500	2000	0,563	292021	0,645	1,551
	9	500	2000	0,422	223088	0,657	1,522
	10	500	2000	0,317	171890	0,676	1,479
	11	500	2000	0,238	128484	0,674	1,484
	12	500	2000	0,179	101106	0,706	1,417
	13	500	2000	0,134	76815	0,712	1,404
	14	500	2000	0,101	58807	0,731	1,368
	15	500	2000	0,076	45171	0,749	1,336
	16	500	2000	0,057	34833	0,773	1,294
	17	500	2000	0,043	26700	0,790	1,266
	18	500	2000	0,032	20828	0,809	1,236
	19	500	2000	0,024	16202	0,839	1,192
	20	500	2000	0,018	12899	0,891	1,123
	21	500	2000	0,014	10247	0,980	1,021
	22	500	2000	0,010	8046	1,000	1,000

\* Para Geometria:  $N_0$  corresponde a diluição "0".

Para Tempo Morto:  $N_0$  corresponde a diluição "22" (atividade na qual os efeitos de Tempo Morto foram considerados desprezíveis e foi usada como referência para as outras atividades).

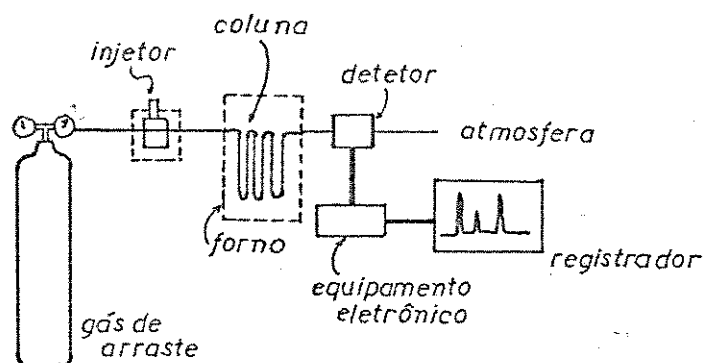


FIG. 1 Esquema de um Cromatógrafo de gás

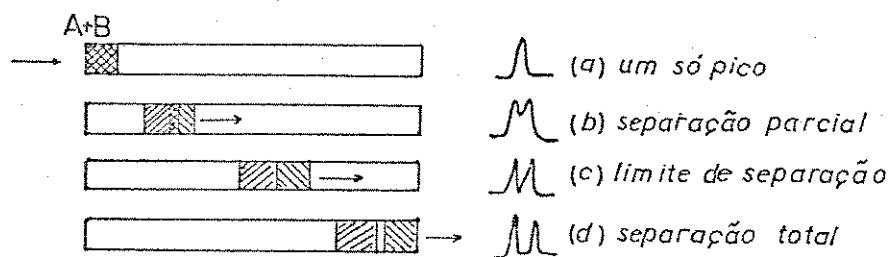


FIG. 2 Processo de separação

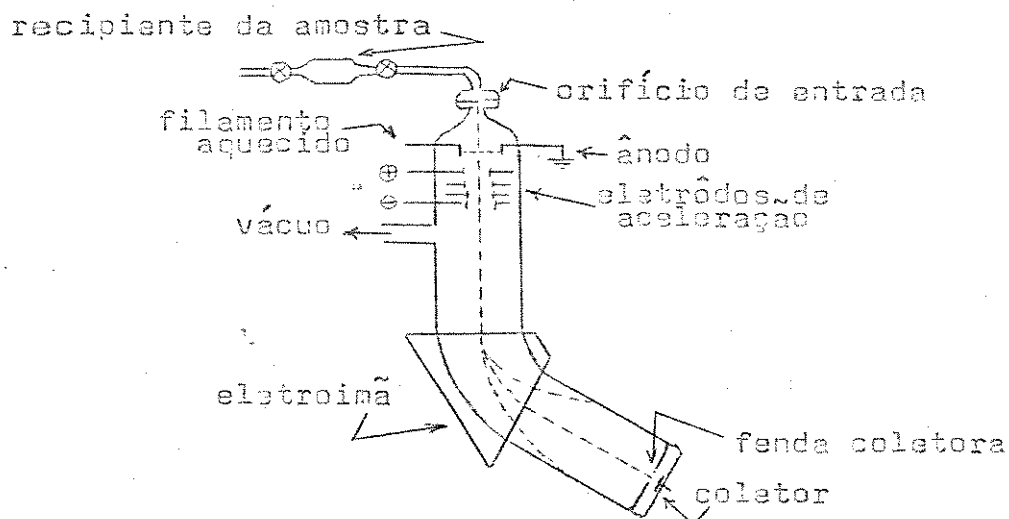


FIG. 3 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de massa de focalização magnética.

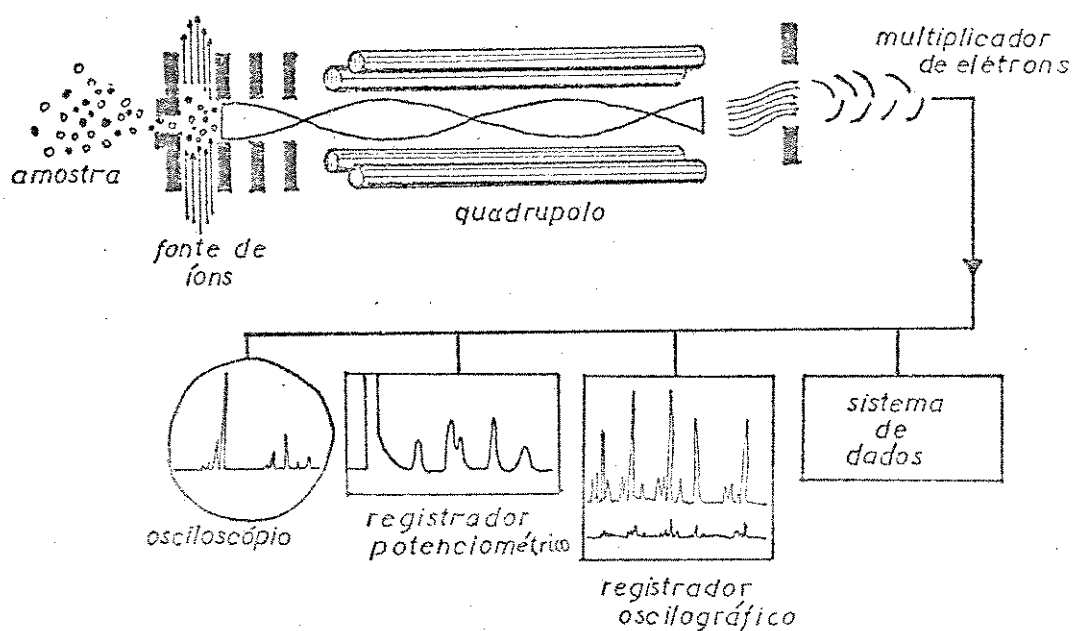


FIG. 4 Diagrama funcional do espectrômetro de massa quadrupolar



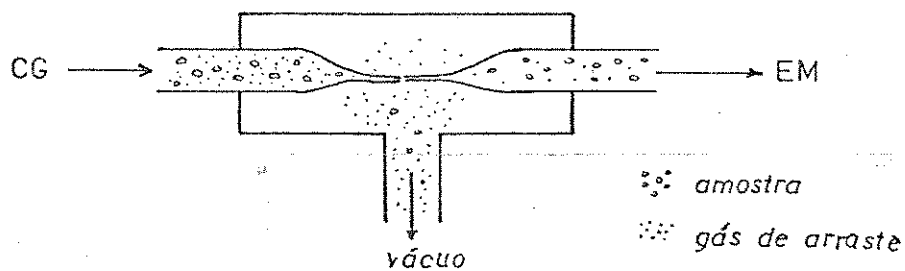


FIG. 5 - Separador de vidro de "difusão por jato"

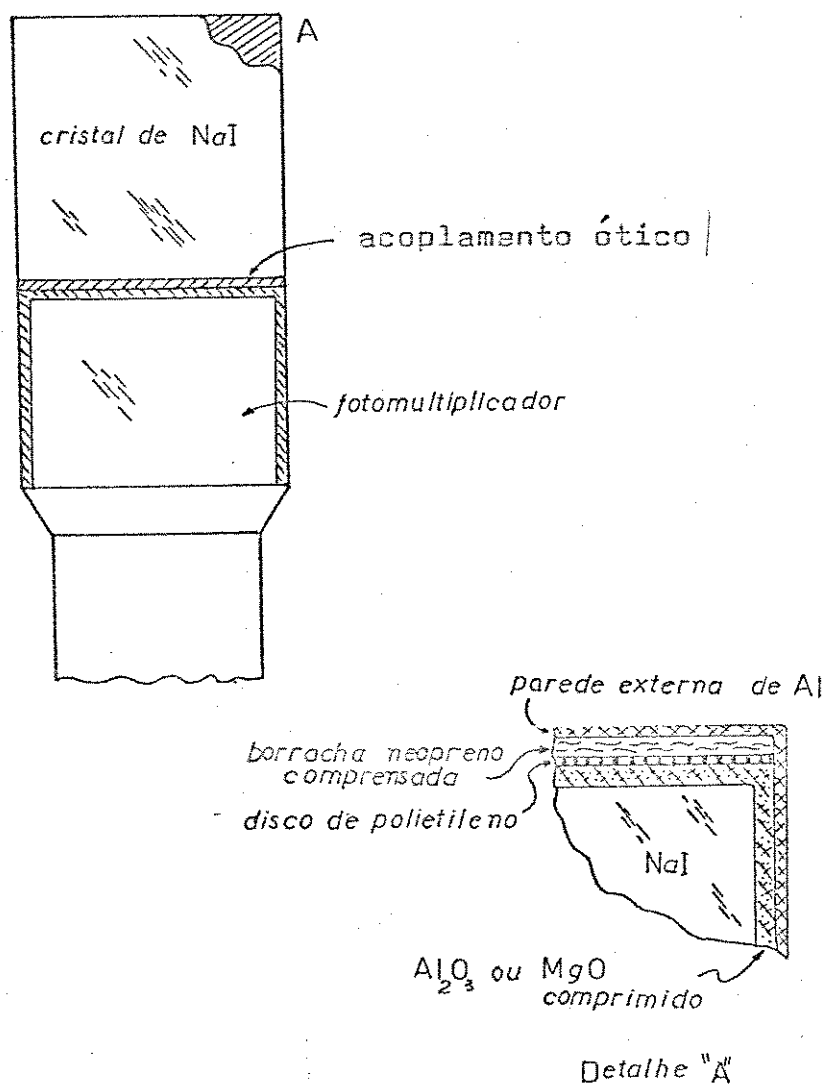
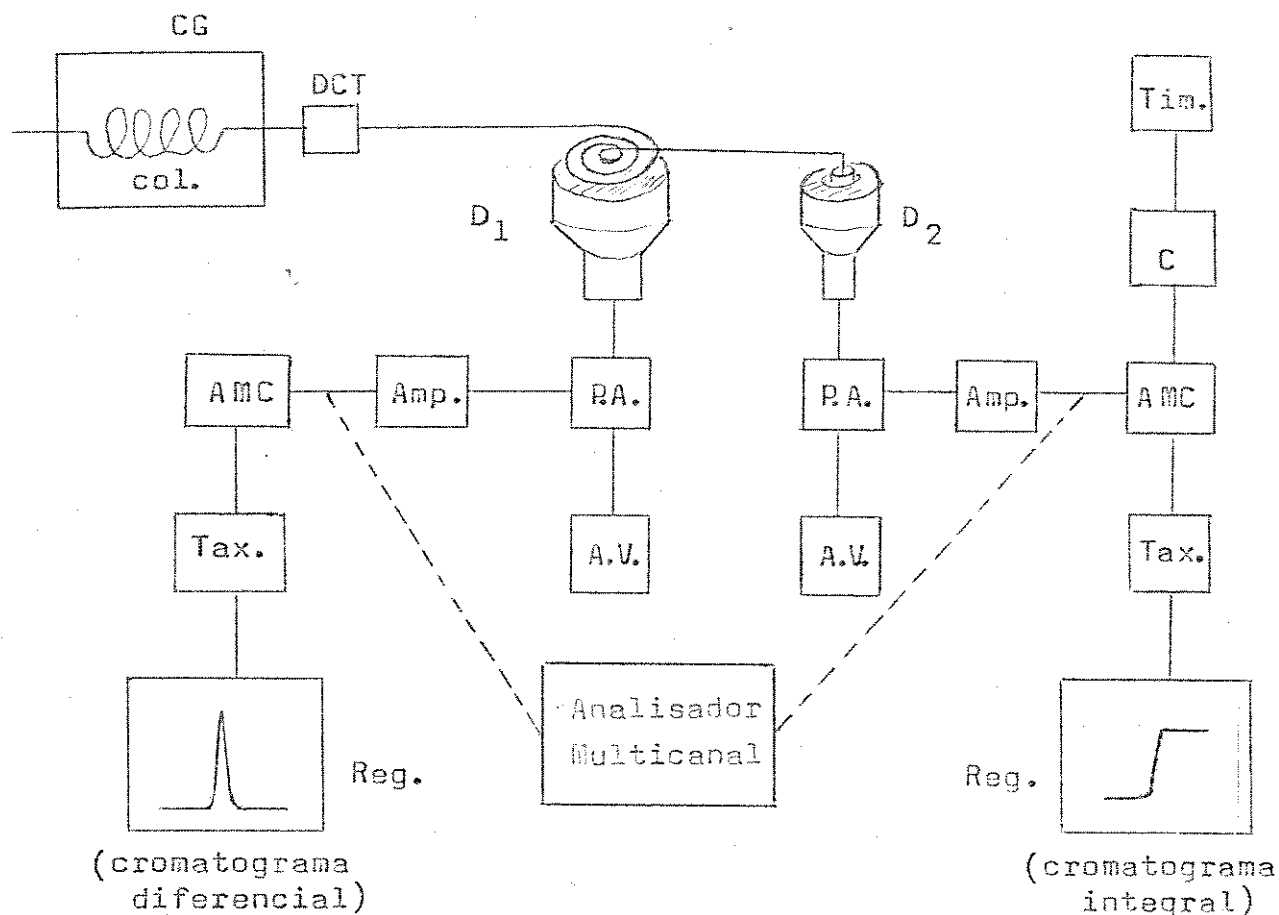


FIG. 6 - DETETOR DE CINTILAÇÃO



CG: cromatógrafo de gás

Col: coluna cromatográfica

DCT: Detetor de condutividade térmica

D<sub>1</sub>: Detetor de NaI(Tl) 3" x 3"

D<sub>2</sub>: Detetor de NaI(Tl) 3" x 3" tipo poço.

P.A.: Pré-amplificador

A.V.: Fonte de alta voltagem

Amp.: Amplificador

AMC: Analísador Monocanal

C: Contador Digital

Tim.: Intervalador (Timer)

Tax.: Taxômetro (medidor de velocidade de contagem) (Ratemeter)

Reg.: Registrador

**FIG. 7** - Diagrama esquemático do sistema conjugado cromatógrafo de gás/métodos nucleares.

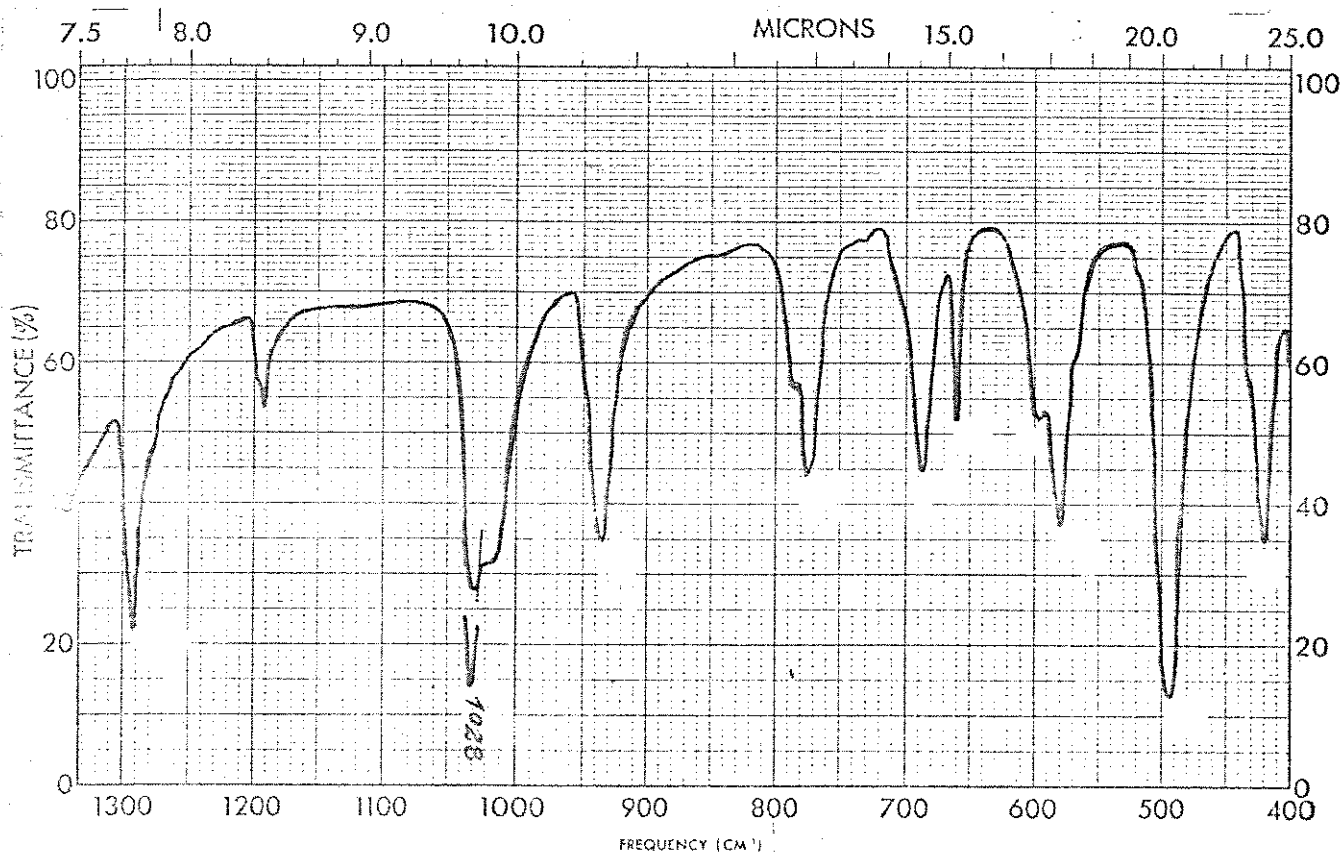
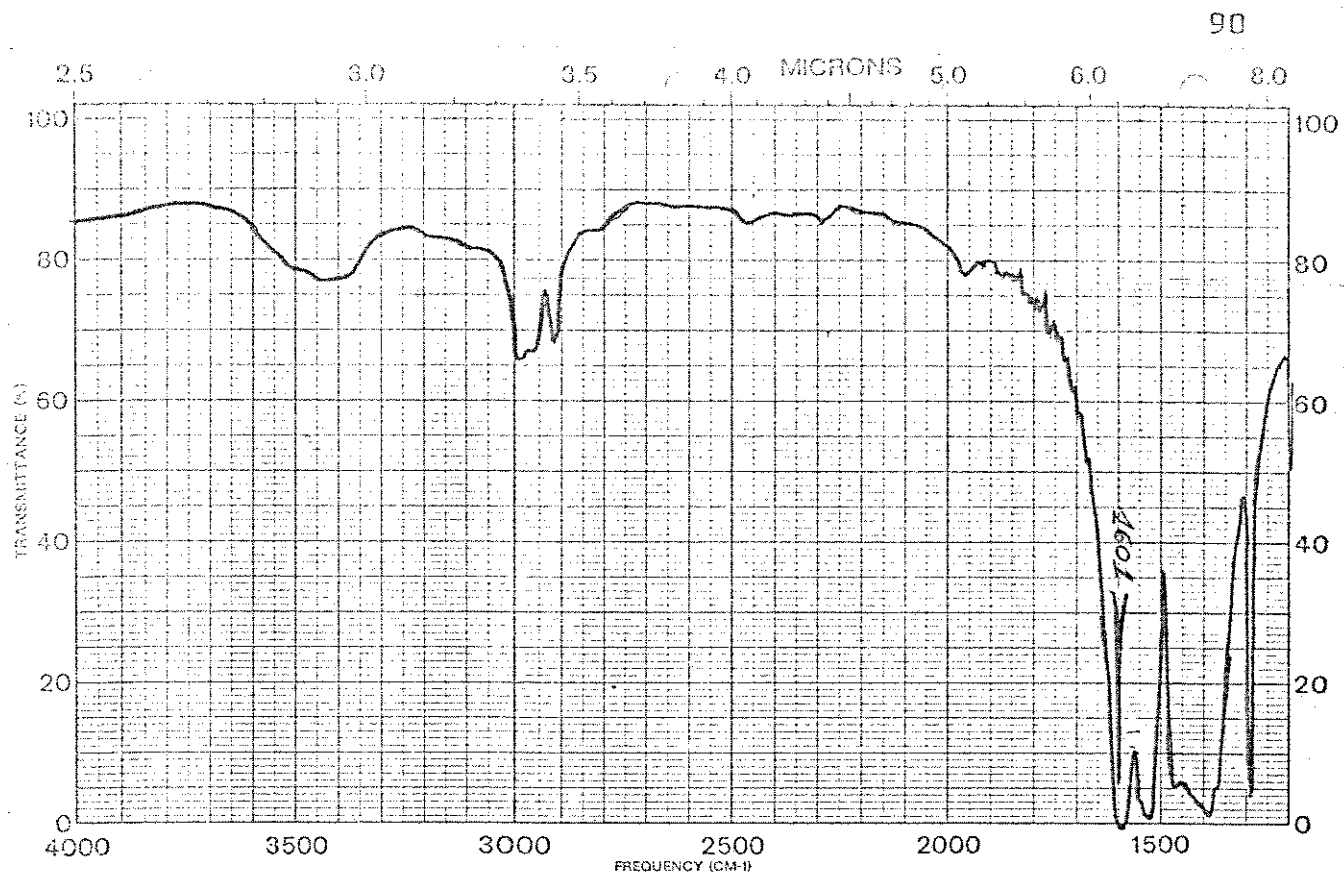


FIG. 8 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Al}(\text{acac})_3$  em KBr.

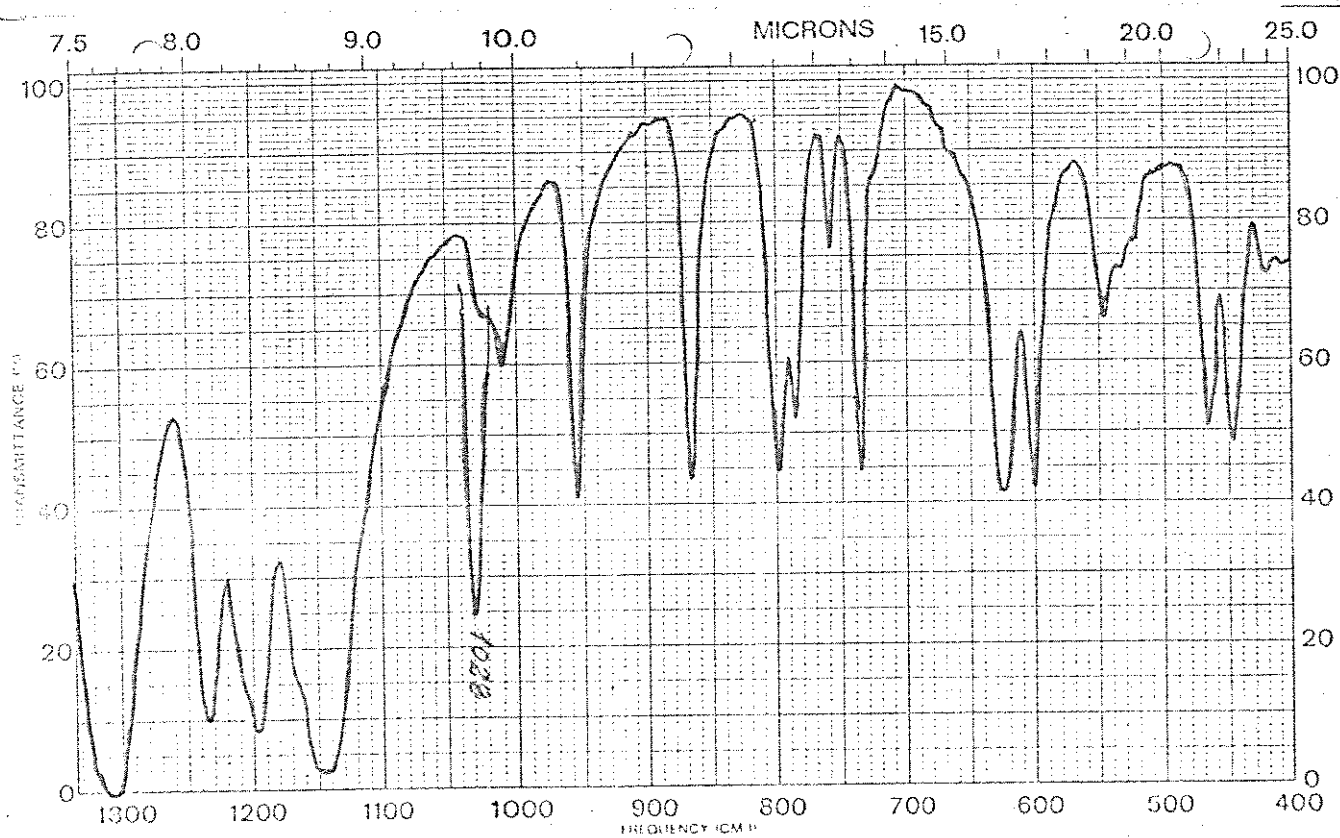
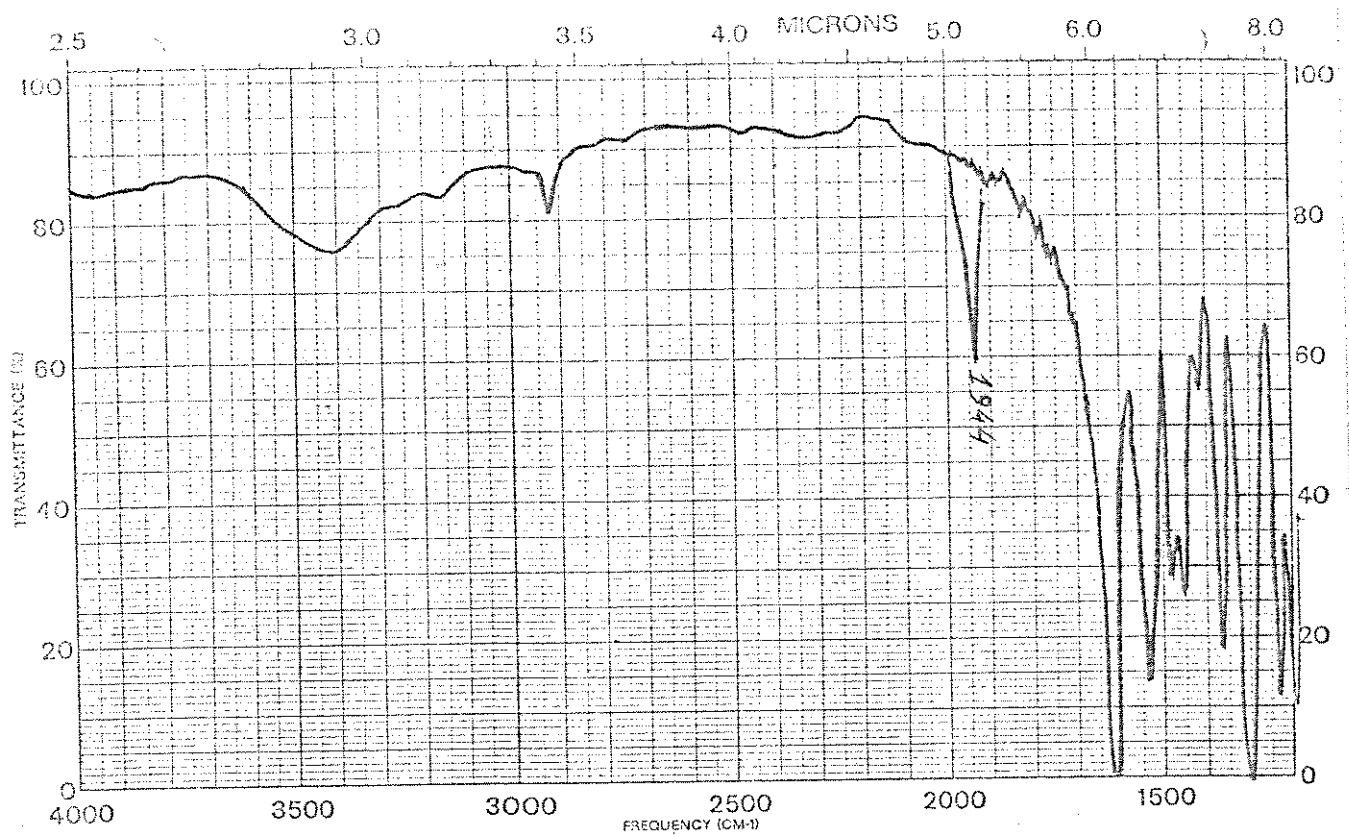


FIG. 9 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  em KBr.

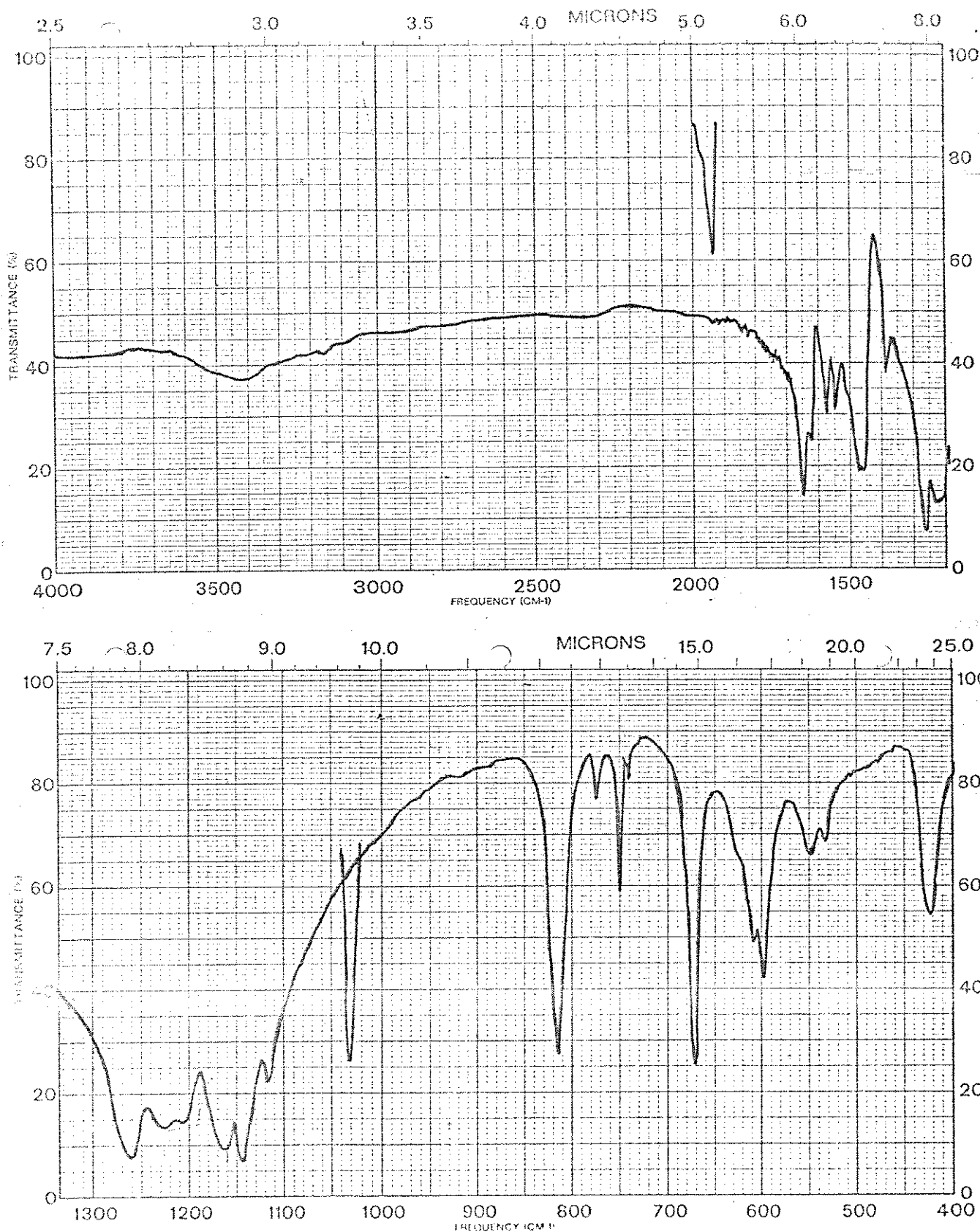


FIG. 10 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Al(hfa)}_3$  em KBr.

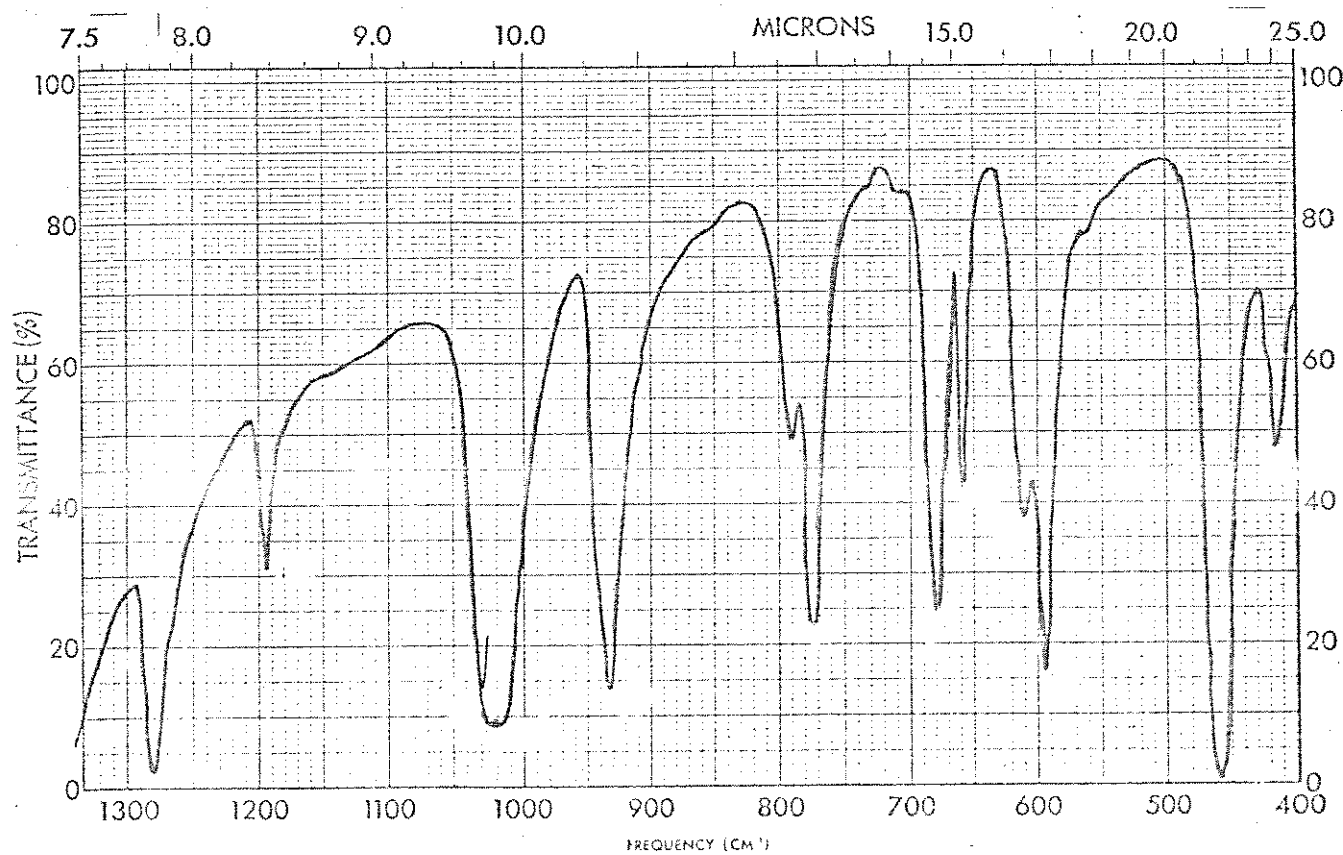
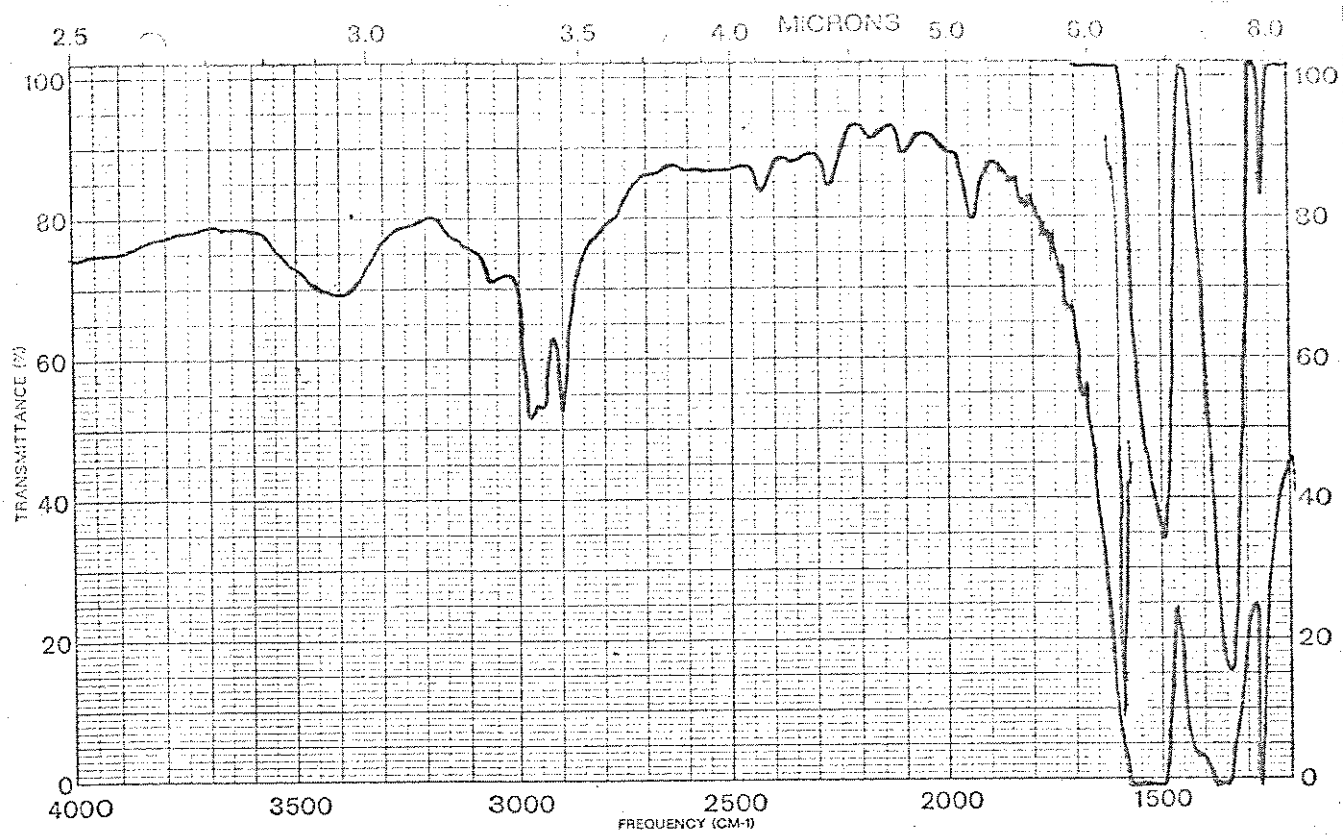


FIG. 11 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  em KBr.

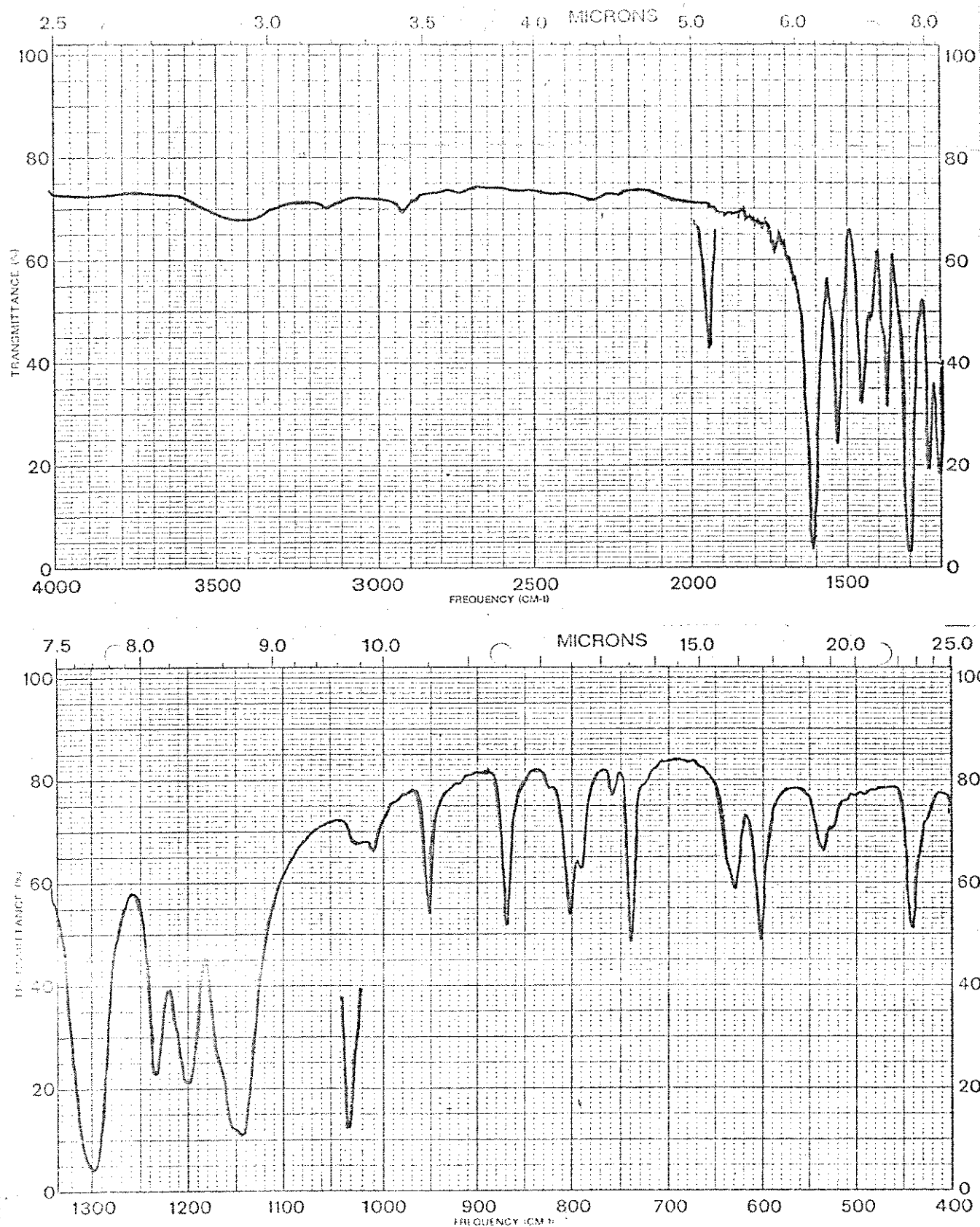


FIG. 12 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  em KBr.

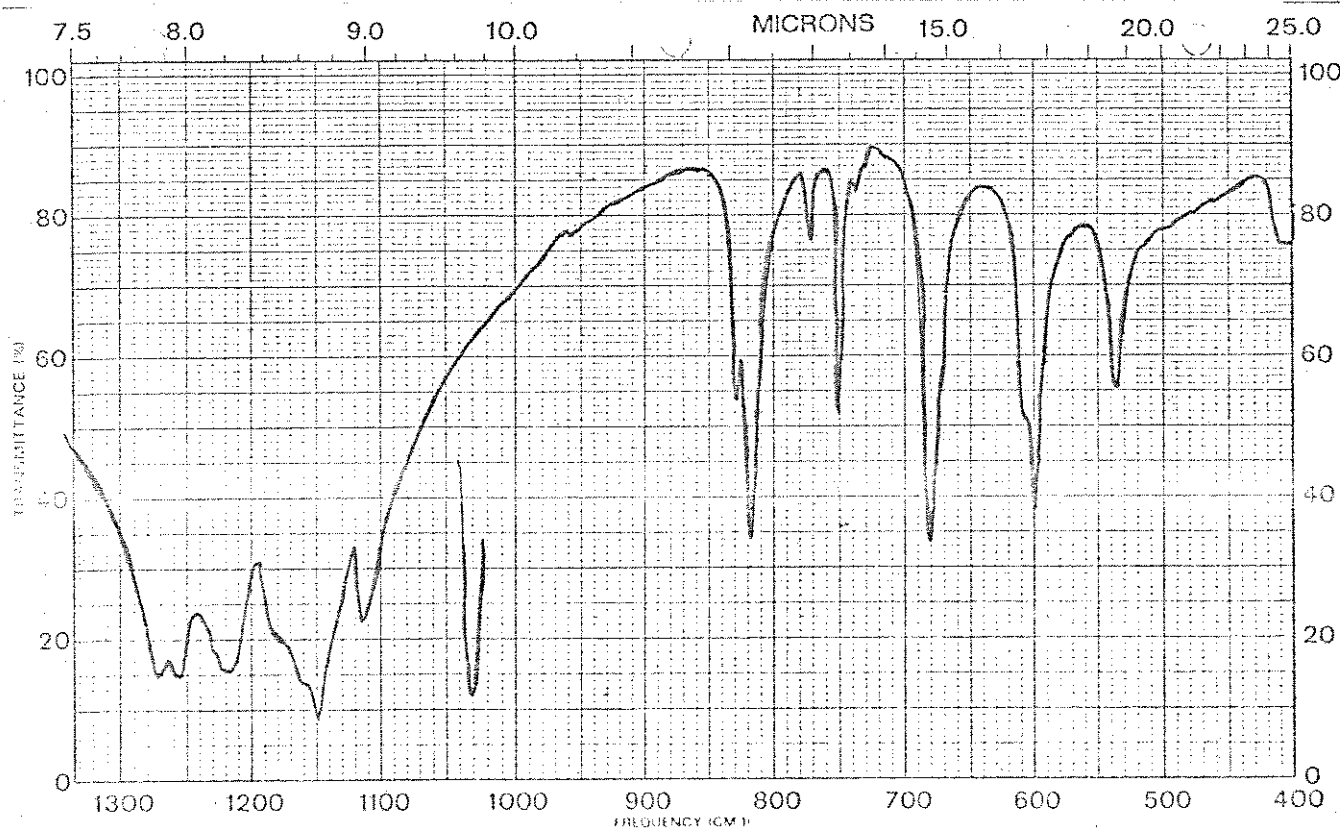
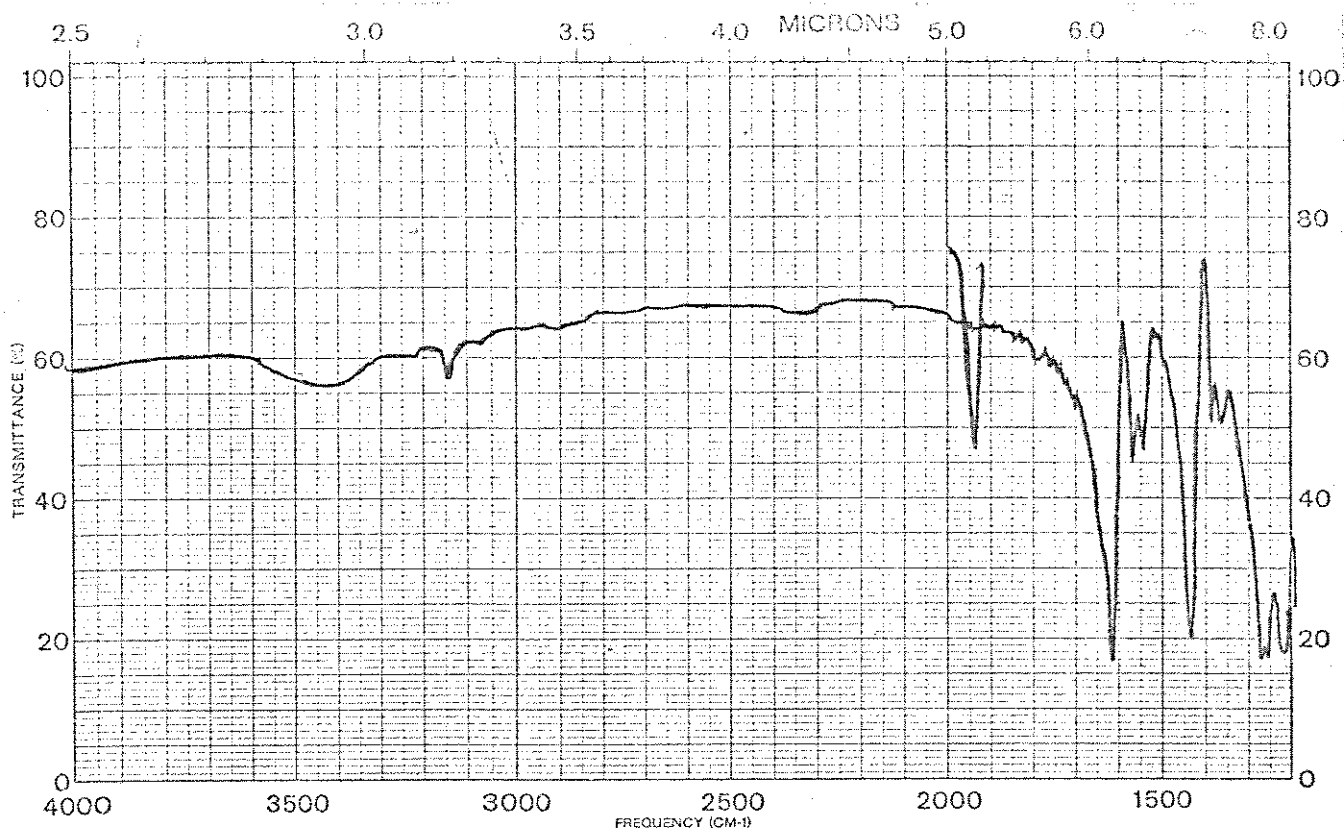


FIG. 13 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Cr(hfa)}_3$  em KBr.



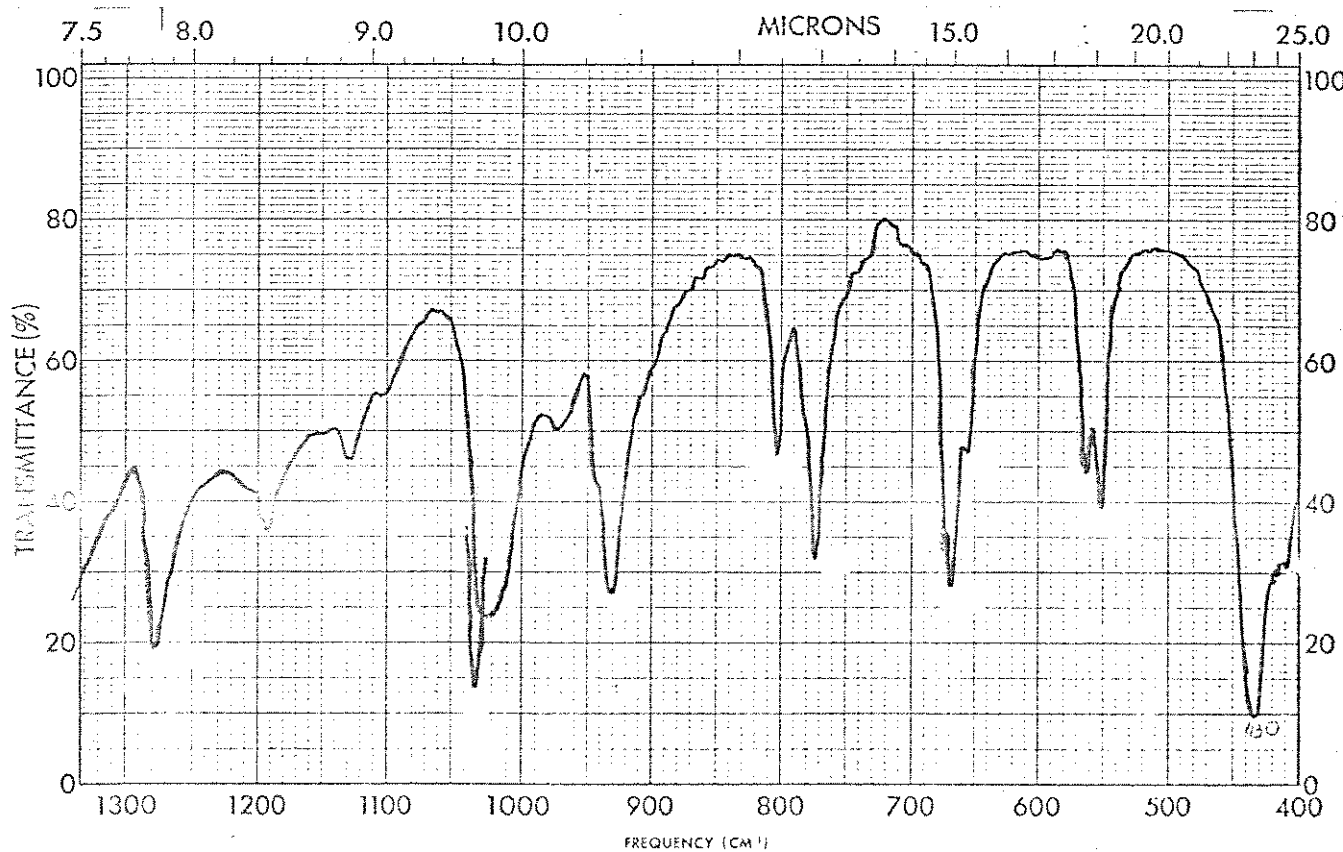
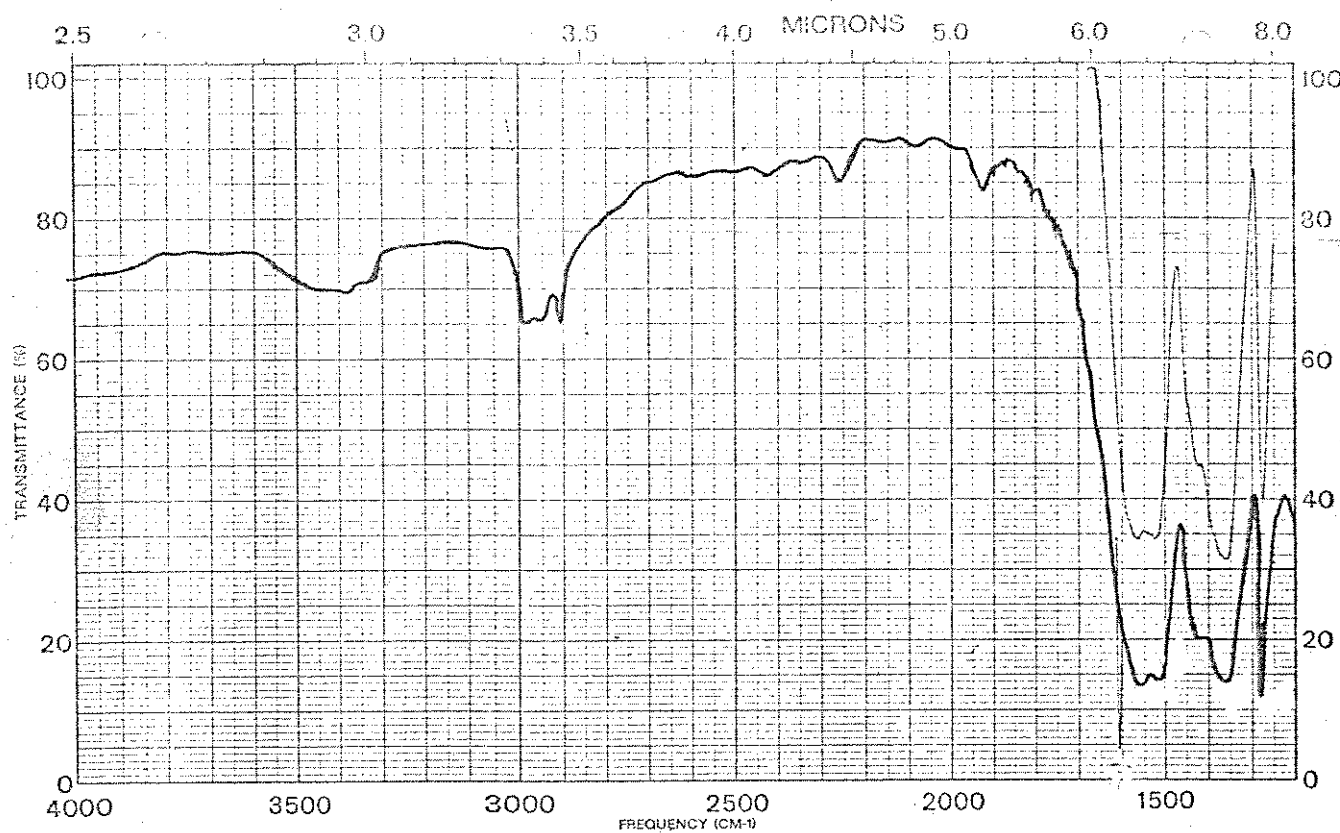


FIG. 14 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  em KBr.

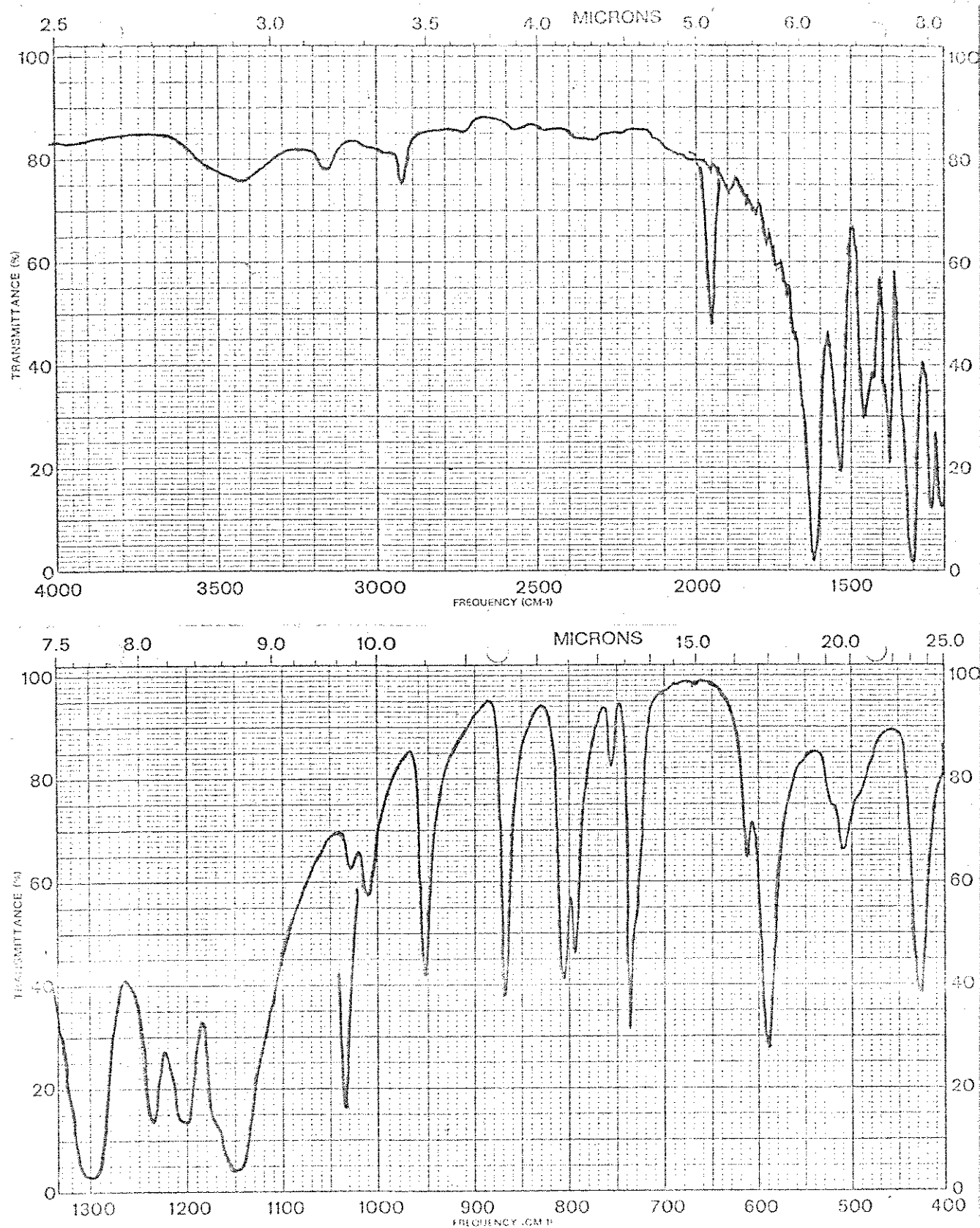


FIG. 15 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  em KBr.

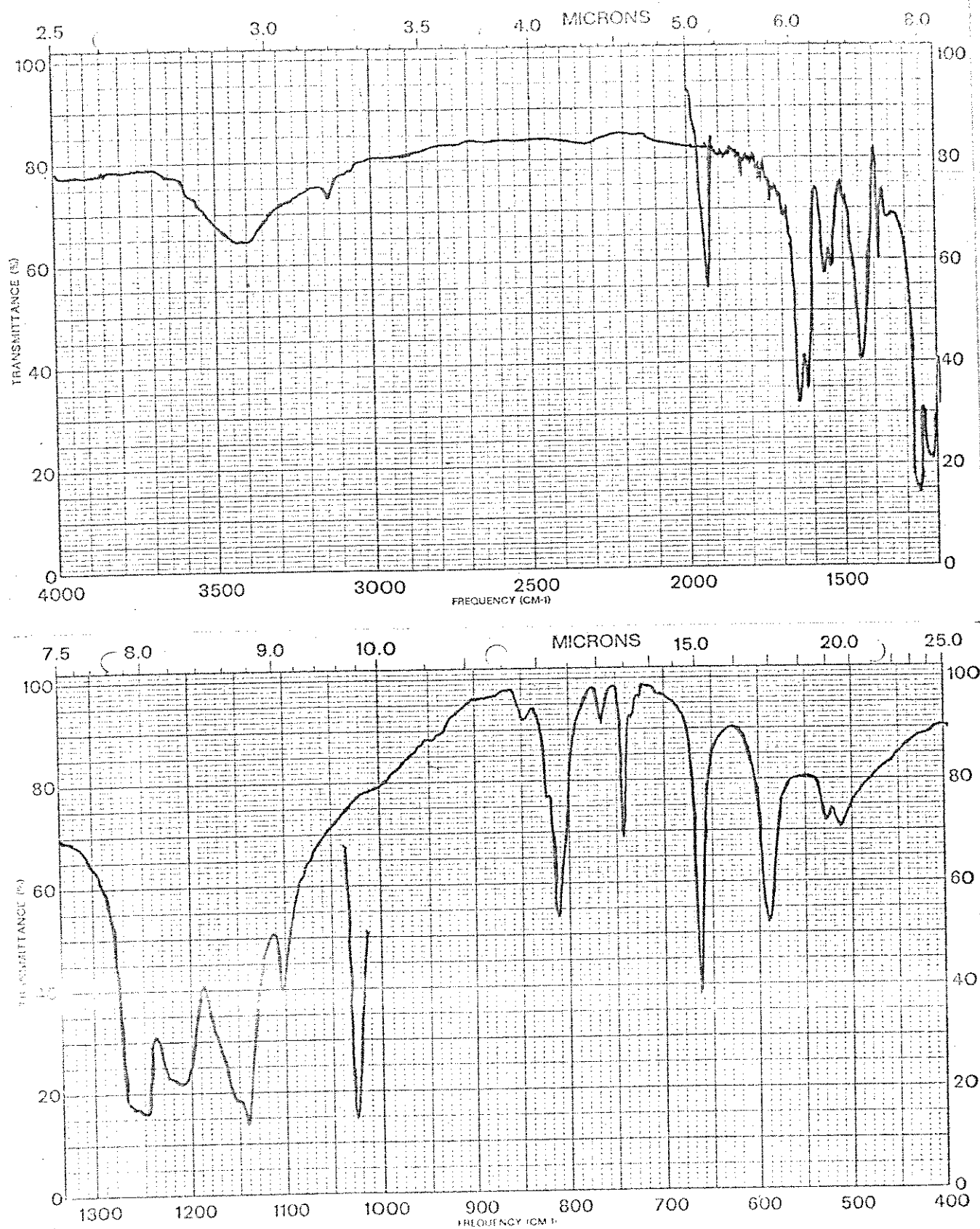


FIG.16 - Espectro Infra-vermelho do  $\text{Fe(hfa)}_3$  em KBr.

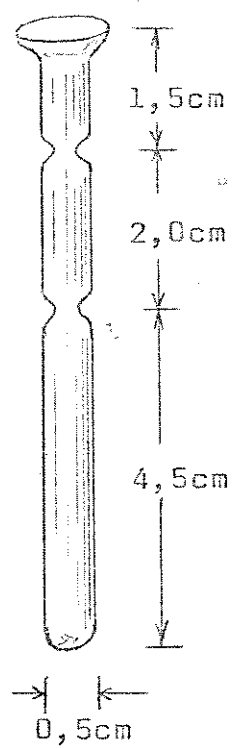


FIG. 17 - Ampôla de Reação

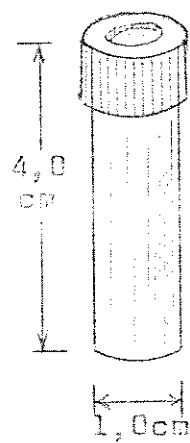


FIG. 18 - Tubo de Contagem

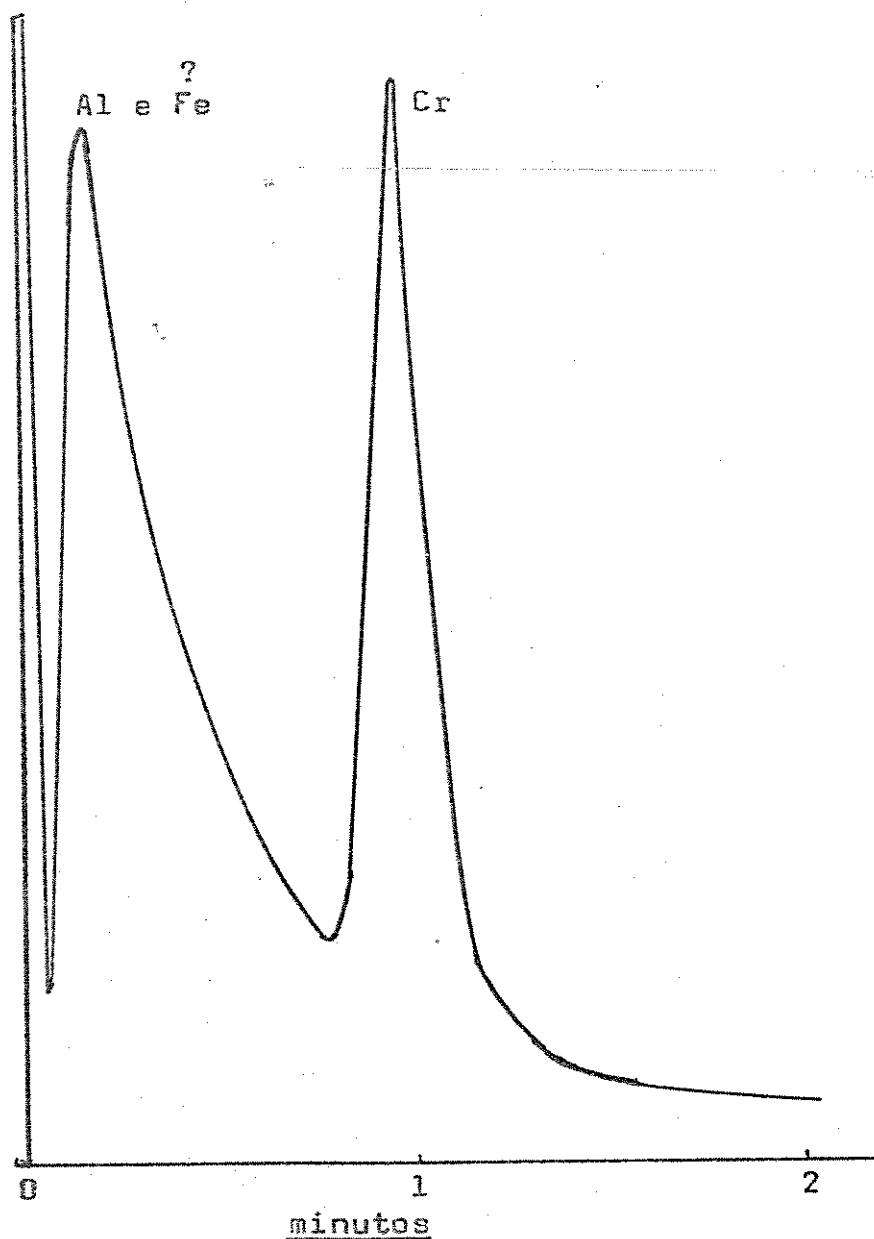


FIG. 19 - Separação parcial de uma mistura de  
 acetilacetatonatos de Fe(III), Al(III), Cr(III)  
 Solução 0,2M de cada quelato em  $\text{CHCl}_3$   
 Coluna: SE-30 5% em Varaport 30, 80-100 mesh  
 1/8 x 0,5m em aço inóx  
 Temp. da coluna: 170°C  
 Temp. do detetor: 200°C  
 Temp. do injetor: 200°C  
 Gás de Arraste  $\text{N}_2$  53ml/min.  
 Aliquota injetada: 0,1µl  
 Detetor de Ionização de Chama  
 Atenuação:  $32 \times 10^{-10}$

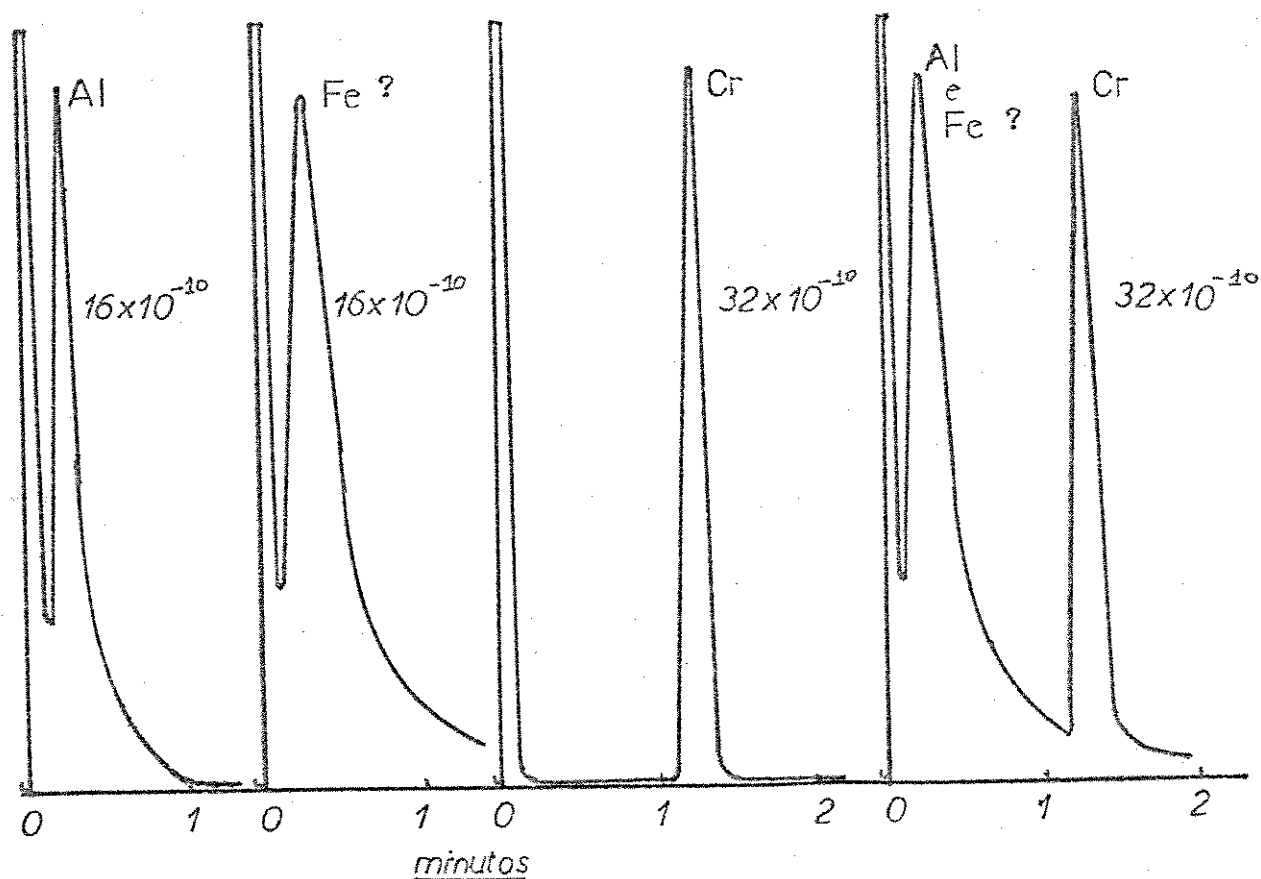


FIG.20-Cromatogramas de Quelatos Metálicos de Acetilacetona

Solução 0,2M de cada quelato em  $\text{CHCl}_3$

Aliquota de 0,1 $\mu$ l nos quatro casos

Temp. da coluna: 190°C

Temp. do detetor: 240°C

Temp. do injetor: 200°C

Gás de Arraste  $\text{N}_2$ : 82ml/min.

Coluna: SE-30 3% em Varaport 30, 100-120 mesh  
1/8 x 1,8m em aço inox

Detetor de Ionização de Chama

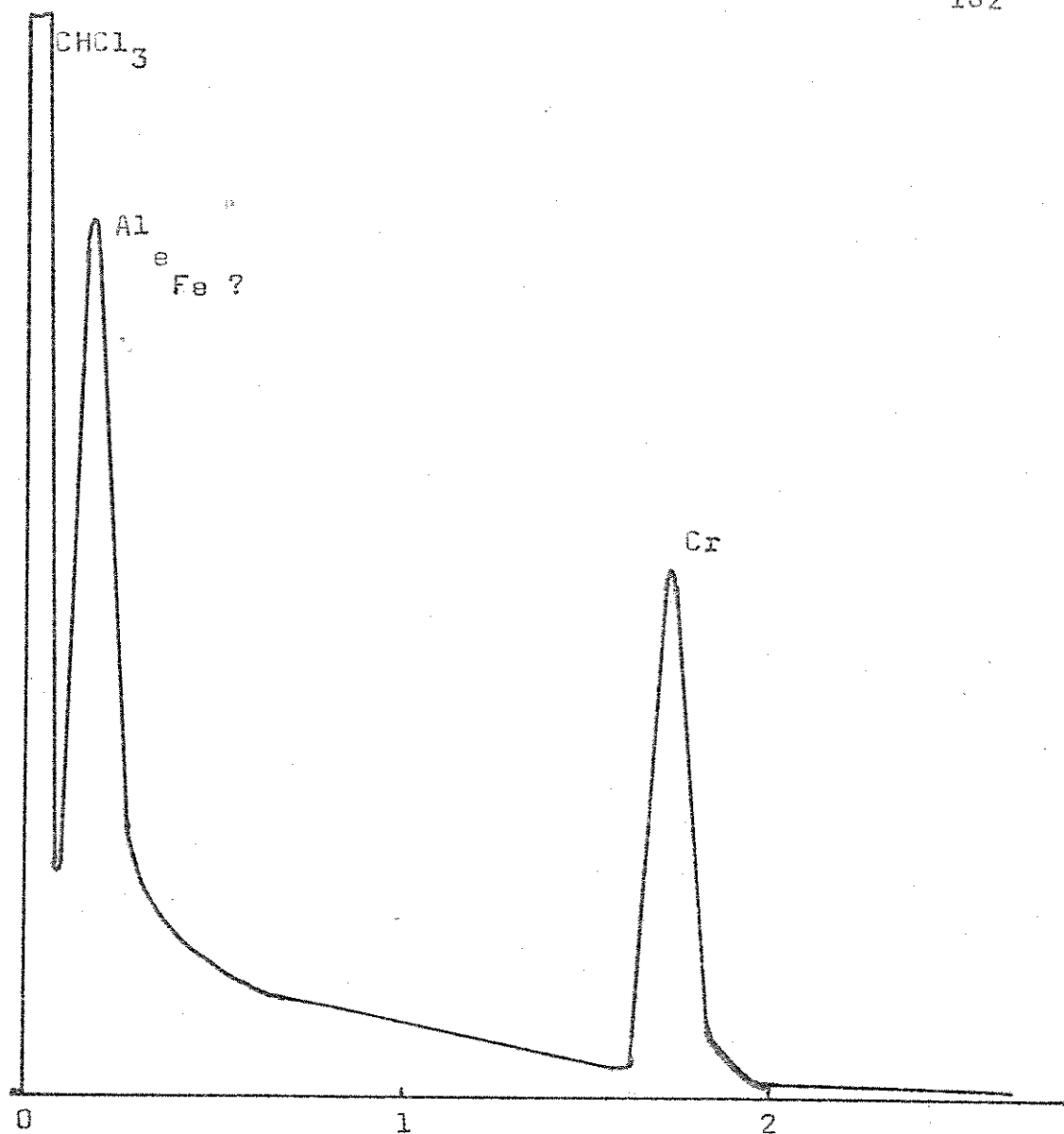
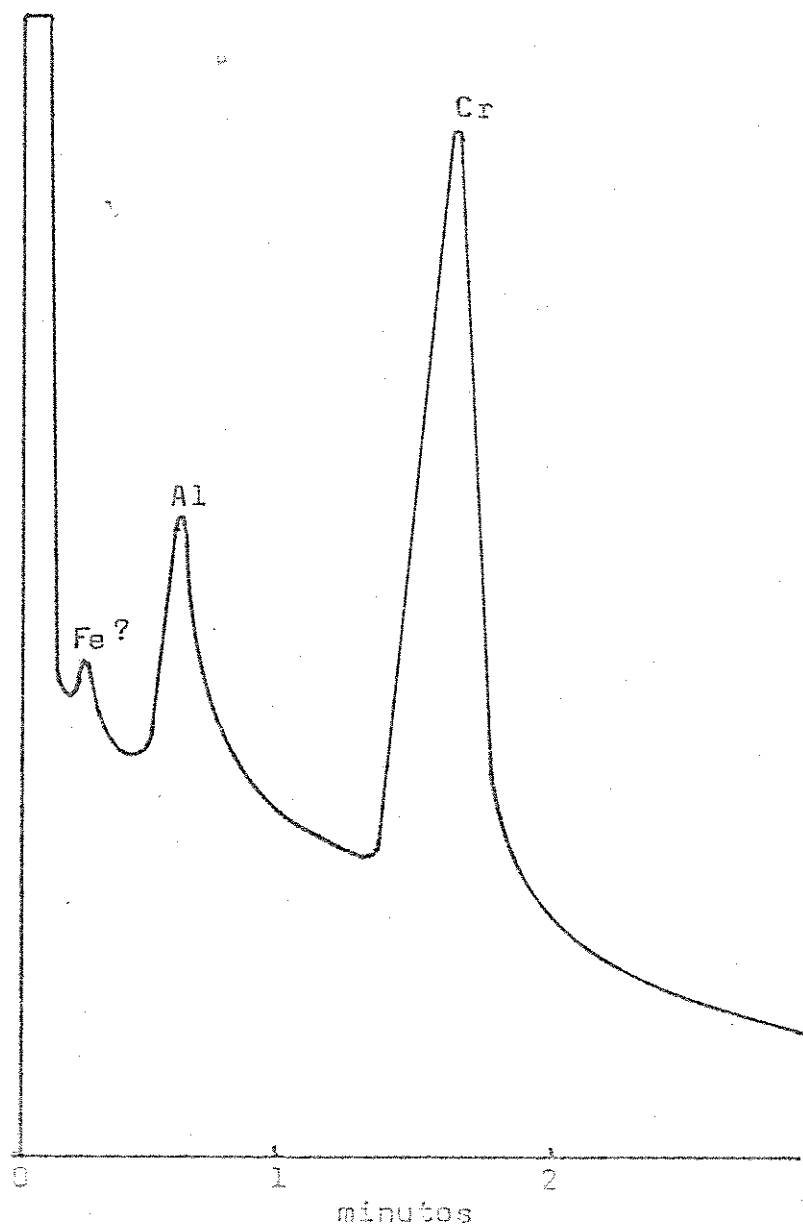
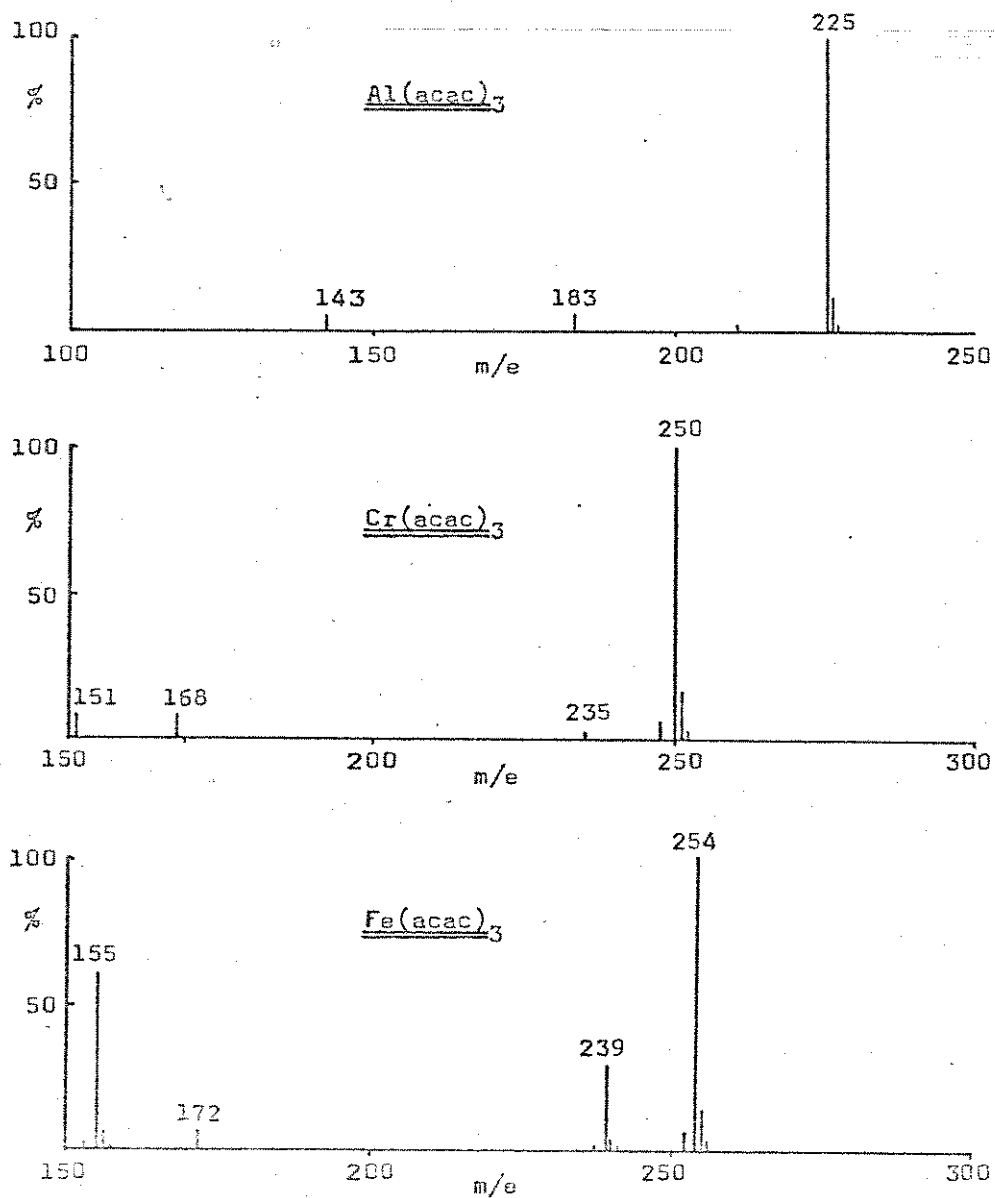


FIG. 21 - Cromatograma mostrando a separação de uma mistura de acetilacetonato de Fe(III), Al(III) e Cr(III).  
 Amostra: 0,1  $\mu$ l de uma solução 0,2M de cada quelato em  $\text{CHCl}_3$   
 Temp. do Detetor: 200°C  
 Temp. do Injetor: 200°C  
 Temp. da Coluna: 180°C  
 Coluna: 3% SE-30 em Varaport 30 100/120 mesh 1/8 x 1,8 m em aço inóx  
 Gás de Arraste:  $\text{N}_2$  68 ml/min.  
 Atenuação:  $64 \times 10^{-10}$   
 Detetor de Ionização de Chama



**FIG. 22** - Cromatograma mostrando a separação de uma mistura de acetilacetionato de Al, Cr e Fe(III).  
 Amostra: 0,1  $\mu$ l de uma solução 0,2M em  $\text{CHCl}_3$  em cada quelato.  
 Temp. do Detetor:  $230^\circ\text{C}$     Temp. Coluna:  $210^\circ\text{C}$   
 Temp. Injet.:  $230^\circ\text{C}$   
 Coluna: 1,5% OV-17 em Chromosorb W, 80-100mesh  
 1/8 x 1,8m em vidro.  
 Gás de Arraste:  $\text{N}_2$  - 80ml/min  
 Det. Ionização de Chana - Atenuação:  $64 \times 10^{-10}$





**FIG. 23** - Espectro de Massa de Amostras Sólidas de Quelatos de Acetilacetona.

Temp. da Fonte: 140°C

Temp. das Amostras: 35°C

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $2,0 \times 10^{-6}$  torr

Intervalo de Massa: indicado em cada fig.

Corrente: 40  $\mu$ A

Tempo de Corrida: 10 seg.

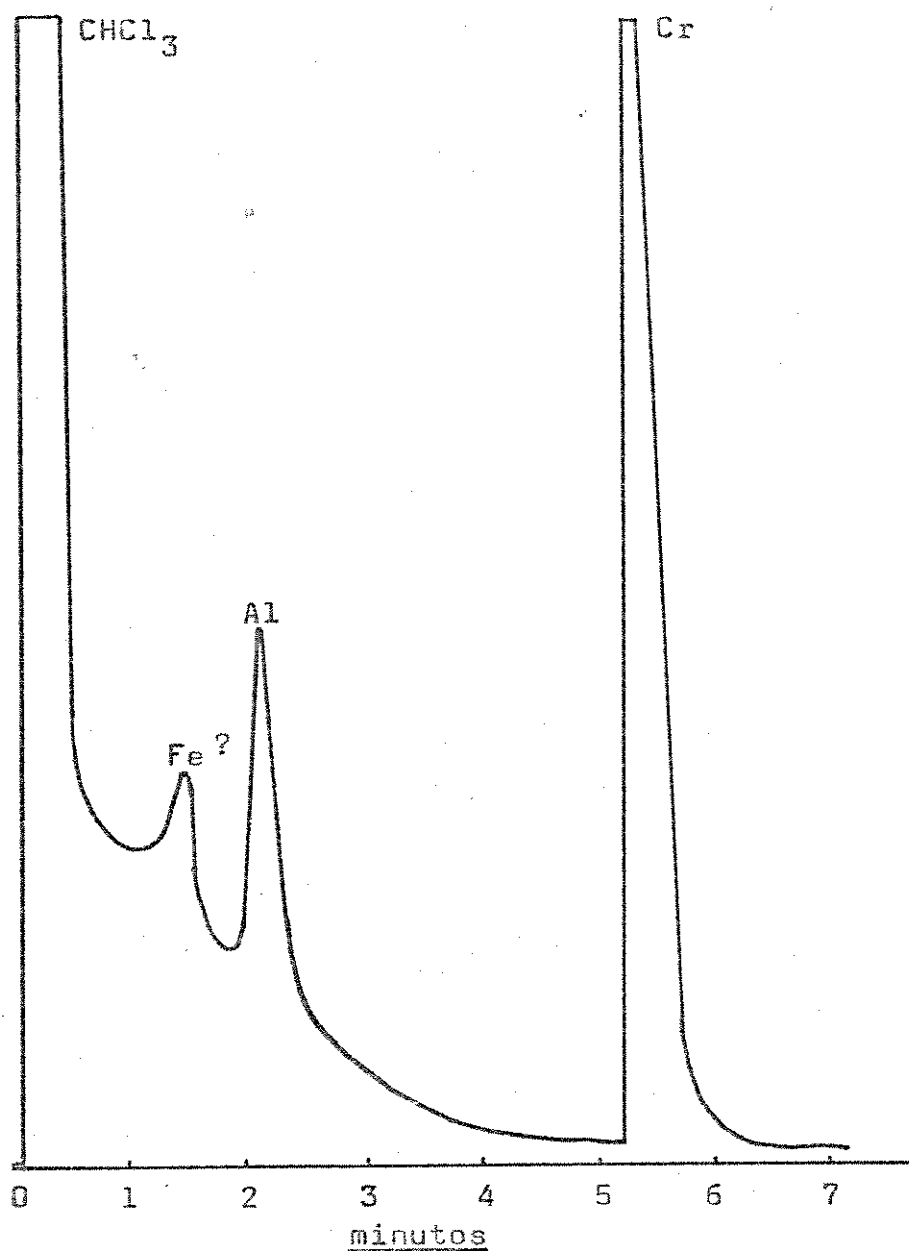


FIG. 24 - Separação de uma Mistura de Acetilacetonatos no Cromatógrafo Acoplado com o Espectrômetro de Massa.

Amostra: 1  $\mu$ l de uma solução equimolar 0,0033M em Clorofórmio.

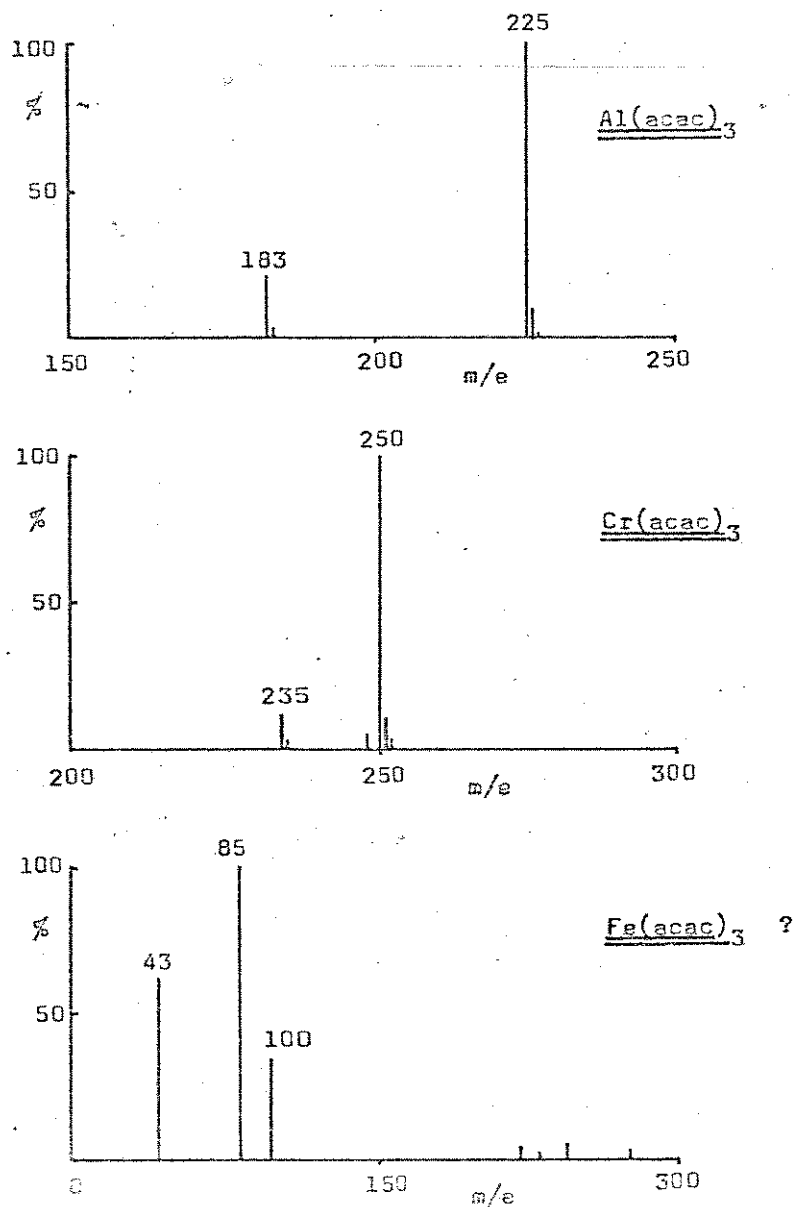
Temp. da Coluna: 210°C

Temp. do Injetor: 230°C

Coluna: OV-17 1,5% em Chromosorb W,  
80-100mesh, 1/8 x 1,8m em vidro.

Gás de Arraste: He 30ml/min.

Sinal Medido: Corrente Total de Ionização.



**FIG. 25** — Espectro de Massa de Amostras Gasosas de Acetilacetatonatos Eluidos de um Cromatógrafo de Gás.

Temp. da Fonte:  $145^\circ\text{C}$

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $3,4 \times 10^{-5}$  torr

Corrente: 40  $\mu\text{A}$

Tempo de Corrida: 10 seg.

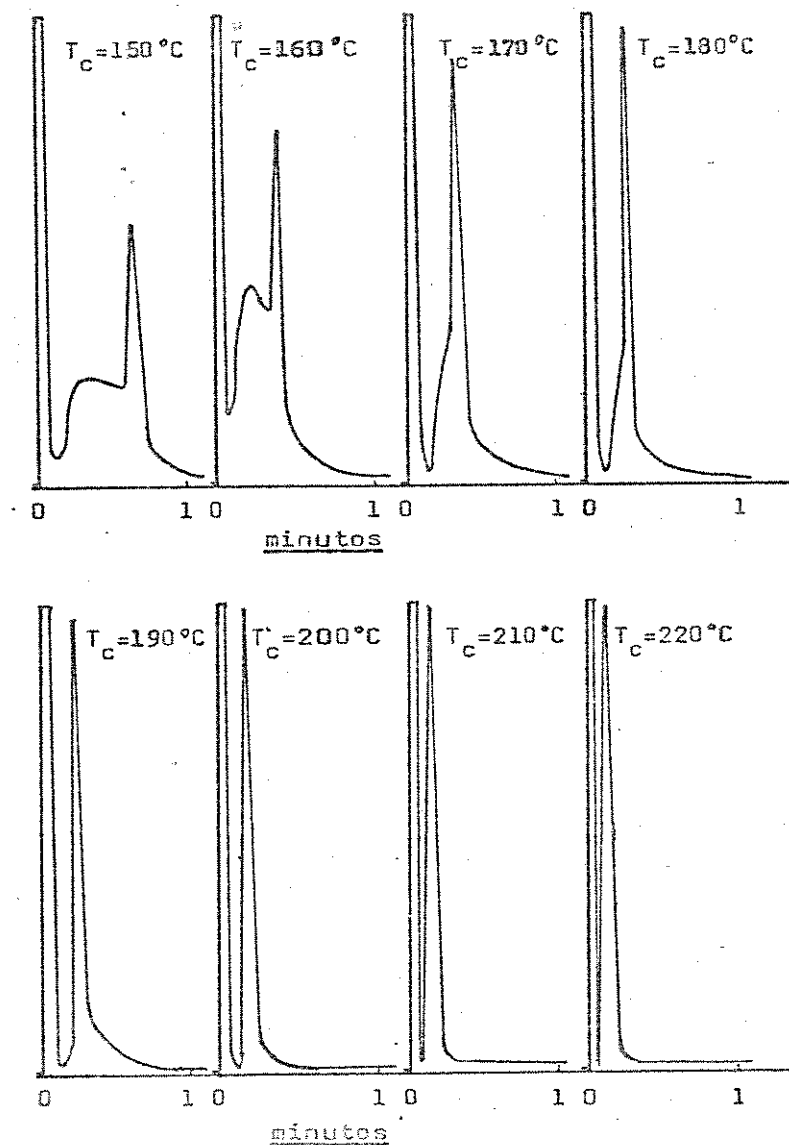


FIG.26 - Cromatogramas Sucessivos Mostrando a  
Decomposição do  $\text{Al}(\text{acac})_3$ .

Amostra: 0,1 $\mu$ l de uma solução 0,2M  
do quelato em  $\text{CHCl}_3$ .

Temp. do Injetor: 250°C

Temp. do Detetor: 250°C

Coluna: SE-30 5% em Chromosorb W,

80-100mesh, 1/8 x 0,5m em aço inox

Gás de Arraste:  $\text{N}_2$  53ml/min.

Detetor de Ionização de Chama

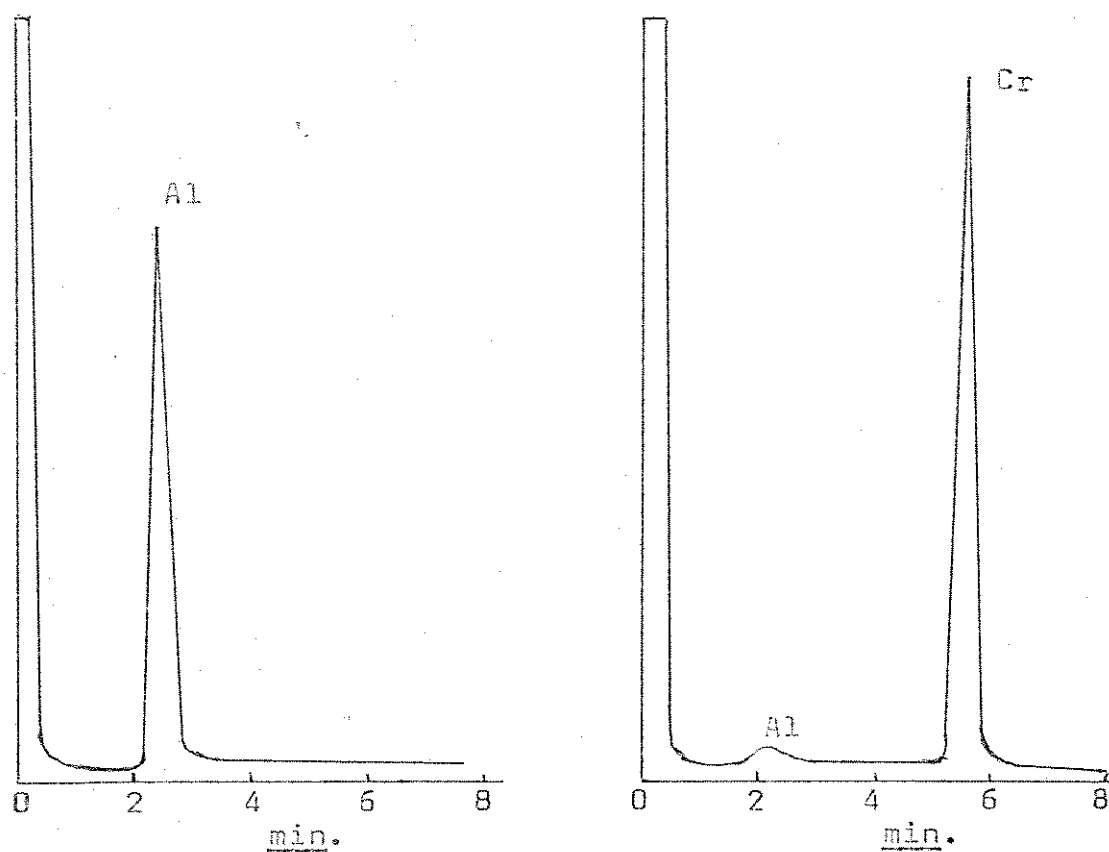


FIG. 27 - Adsorção do Quelato de Alumínio Numa Coluna Cromatográfica.

Amostra: 0,1  $\mu$ l de uma solução 0,2M em  $\text{CHCl}_3$

Temp. Coluna:  $210^\circ\text{C}$

Temp. Injetor:  $220^\circ\text{C}$

Temp. Detetor:  $225^\circ\text{C}$

Coluna: OV-17 1,5% em Chromosorb W, 80-100 mesh,  
1/8 x 1,8m em vidro.

Detetor de Ionização de Chama

Atenuação:  $64 \times 10^{-10}$

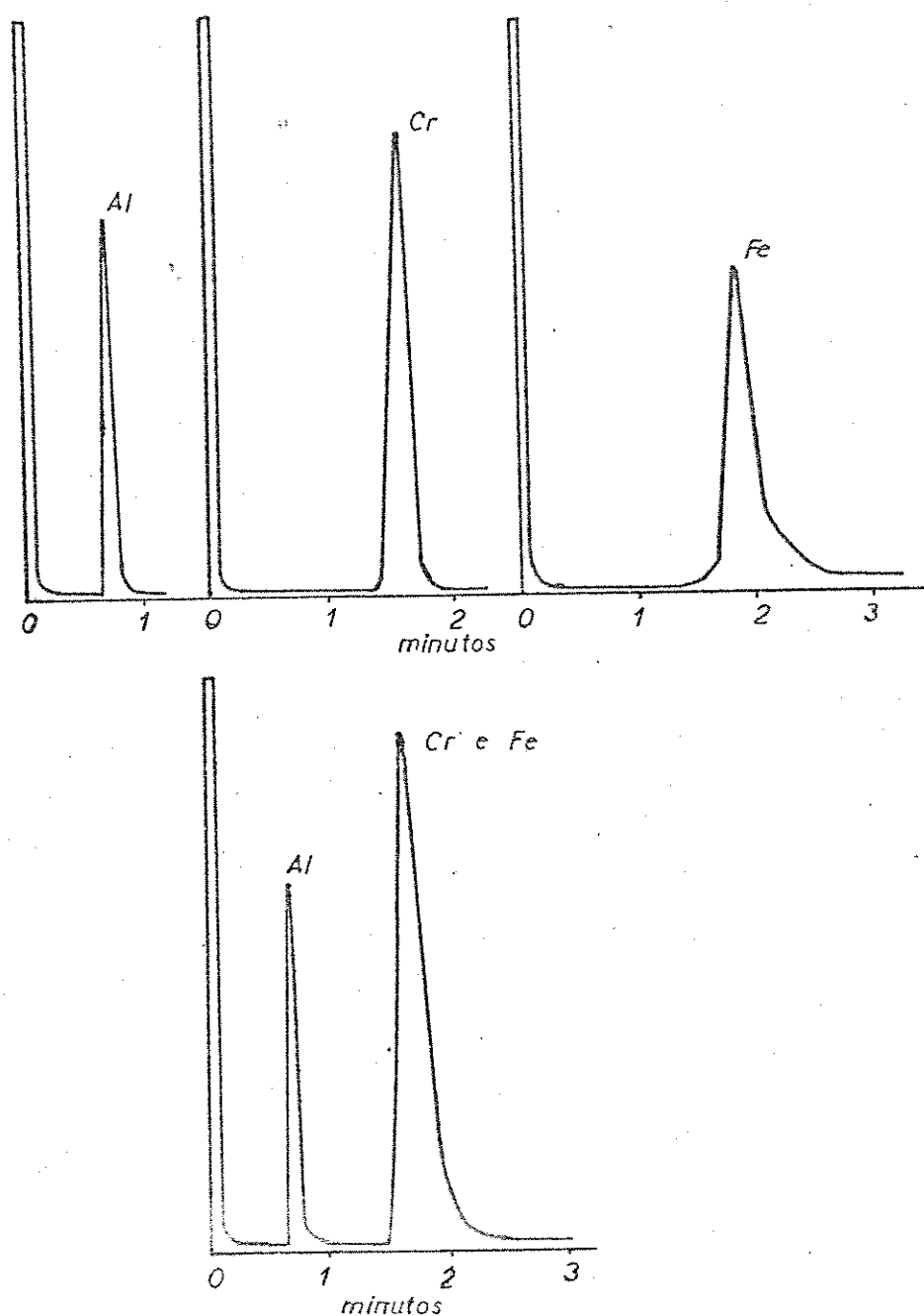


FIG.28 - C.G. de Trifluoroacetilacetatos em  $\text{CHCl}_3$ .

No alto: 0,3  $\mu\text{l}$  de soluções 0,2M de cada quelato

Em baixo: 0,3  $\mu\text{l}$  de uma mistura 0,2M em cada quelato.

Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W, 80-100 mesh

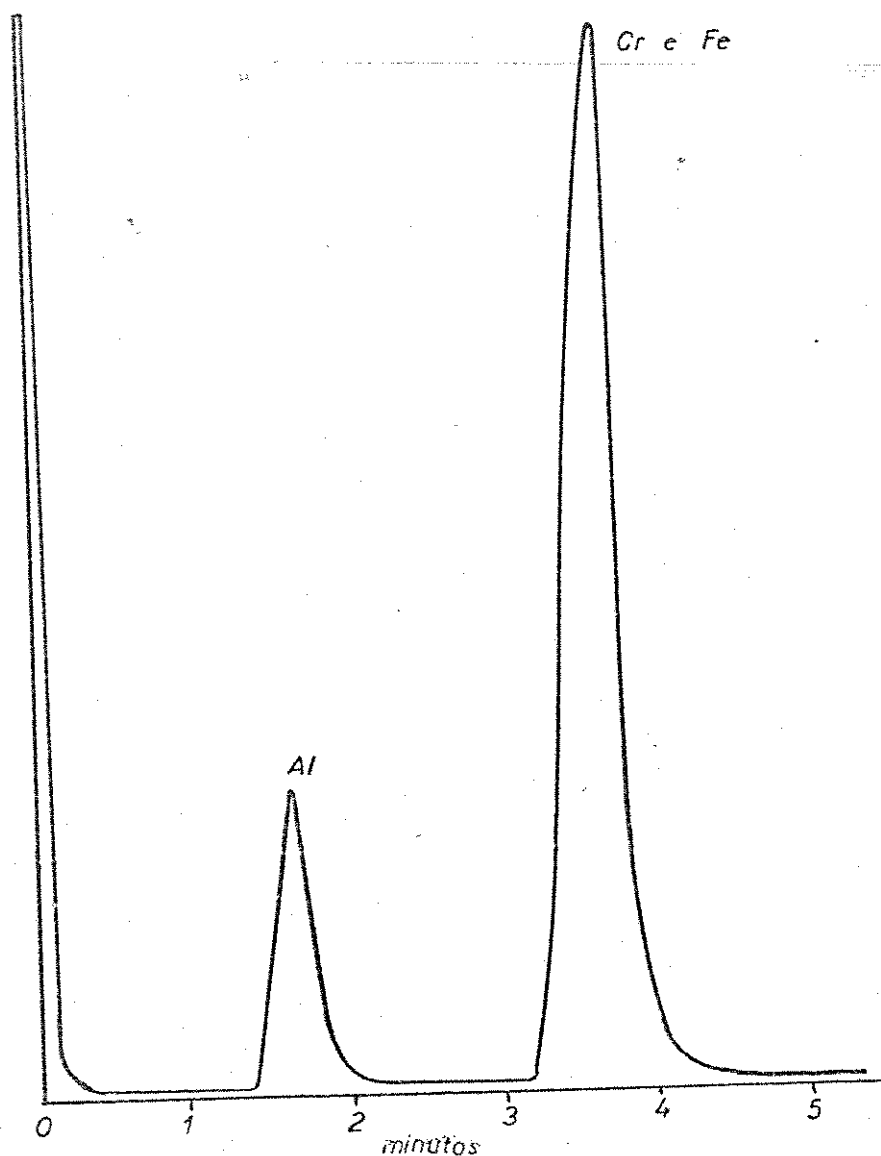
1/8 x 1m em aço inox

Temp. da col. = 125°C      Temp. do inj. = 175°C      Temp. detet. = 175°C

Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2$  60 ml/min.

Atenuação:  $32 \times 10^{-10}$

Detetor de Ionização de Chama



**FIG. 23**—Cromatograma de uma mistura de trifluoroacetilacetato de Al, Cr e Fe.  
 Amostra de 0,3  $\mu$ l de uma solução 0,2M de cada quelato em  $\text{CHCl}_3$ .  
 Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W, 80-100 mesh 1/8x1m em aço inóx.  
 Temp. da coluna: 110°C por 1,5min. e depois programado a 8°C/min. até 140°C  
 Temp. do injetor: 175°C, Temp. do detetor: 175°C  
 Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2$  60 ml/min.  
 Atenuação:  $32 \times 10^{-10}$   
 Detetor de Ionização de Chama

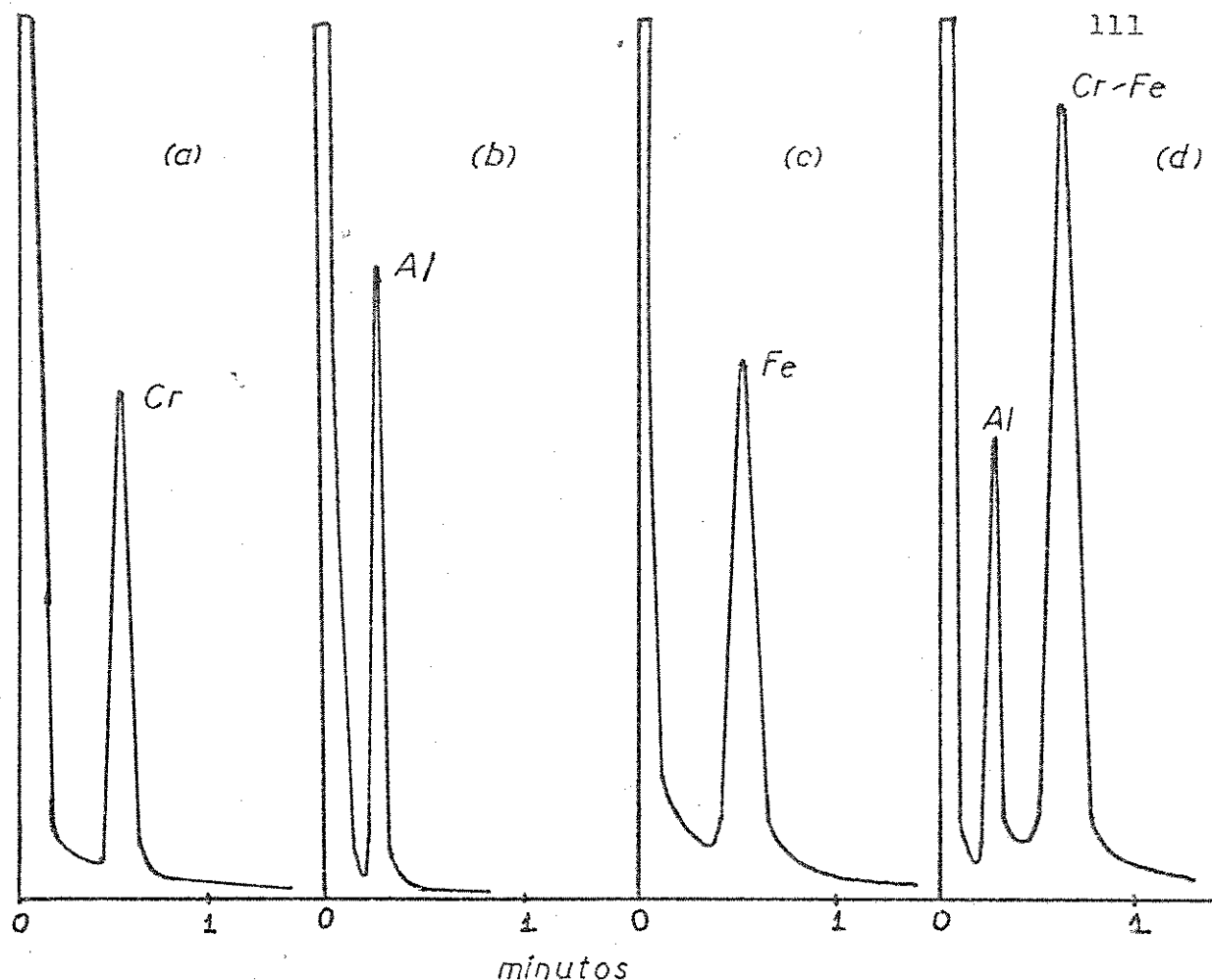


FIG. 30 - Cromatogramas de quelatos metálicos  
de trifluoroacetilacetona

(a)  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  0,5  $\mu\text{l}$

(b)  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  0,5  $\mu\text{l}$

(c)  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  0,5  $\mu\text{l}$

(d) Mistura 0,3  $\mu\text{l}$

condições:

soluções injetadas: 0,2M em  $\text{CHCl}_3$

detet. de condutividade térmica

temp. do detet. 160 °C

temp. do injet. 160 °C

temp. da coluna 120 °C

coluna: 5% SE-30 em Varaport 30

80-100 mesh

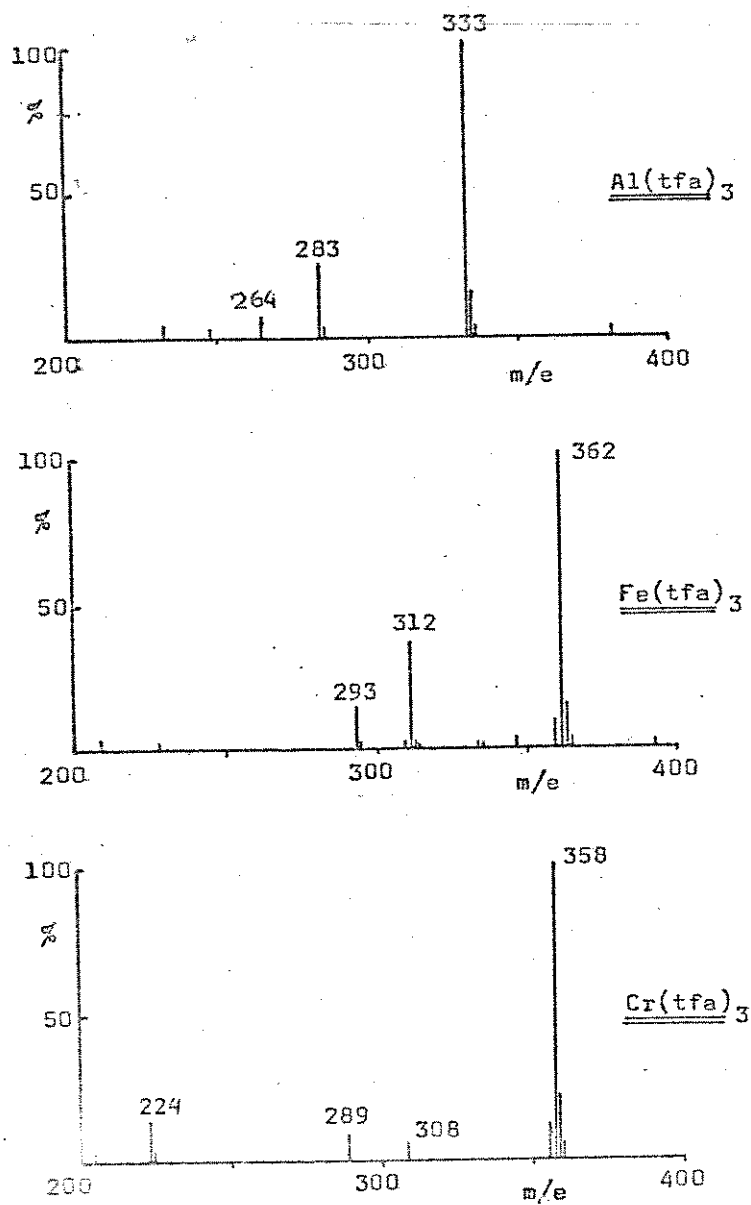
1/8 x 0,5m em aço inox

gás de arraste:  $\text{H}_2$  40 ml/min

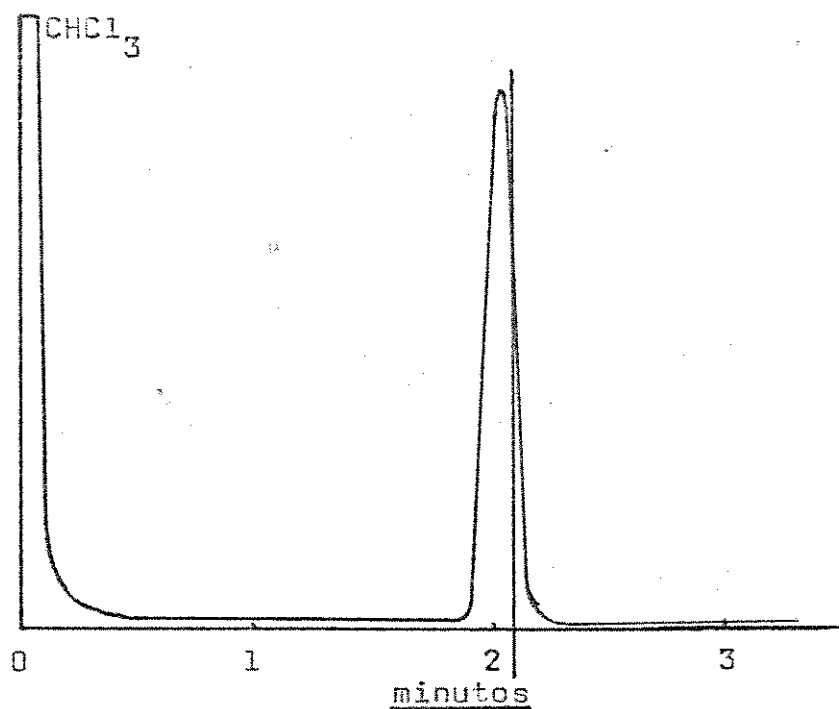
atenuação 4

Corrente do filamento: 185 mA.





**FIG. 31** - Espectro de Massa de Amostras Sólidas de  
 Quelatos de Trifluoroacetilacetona  
 Temp. da Fonte: 140°C  
 Temp. das Amostras: 35°C  
 Energia dos Elétrods: 20 eV  
 Pressão:  $8,2 \times 10^{-6}$  torr  
 Intervalo de Massa: 200-400  
 Corrente: 20  $\mu\text{A}$   
 Tempo de Corrida: 10 seg.



Amostra: 0,2  $\mu$ l de uma solução 0,2M  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  em  $\text{CHCl}_3$

Sinal Medido: Corrente Total de Ionização

$T_c = 130^\circ\text{C}$

$T_{\text{inj.}} = 160^\circ\text{C}$

Gás de Arraste: He 50 ml/min.

Coluna DC-550 1% em Chromosorb W

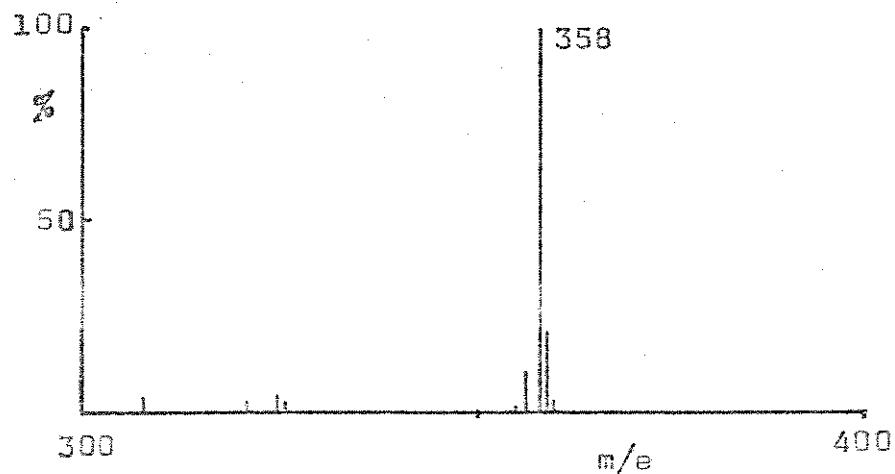


FIG. 32 - Curva de Eluição e Espectro de Massa do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$

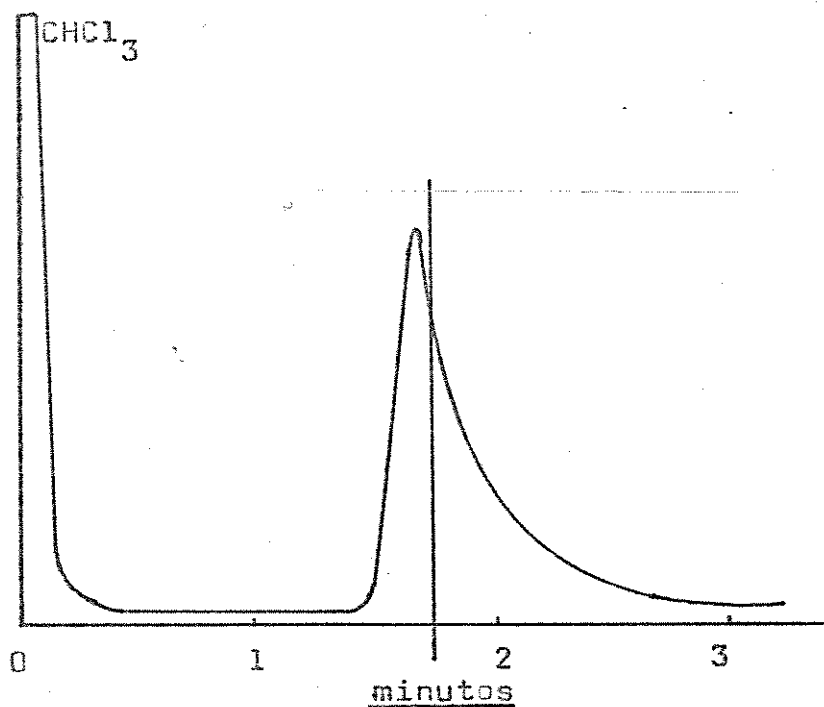
Temp. da Fonte:  $135^\circ\text{C}$

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $4,8 \times 10^{-6}$  torr

Corrente: 30  $\mu\text{A}$

Tempo de Corrida: 1 seg.



Amostra: 0,25  $\mu$ l de uma solução 0,2M  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  em  $\text{CHCl}_3$

Sinal Medido: Corrente Total de Ionização

$T_c = 140^\circ\text{C}$

$T_{\text{inj.}} = 170^\circ\text{C}$

Gás de Arraste: He 50 ml/min.

Coluna DC-550 1% em Chromosorb W

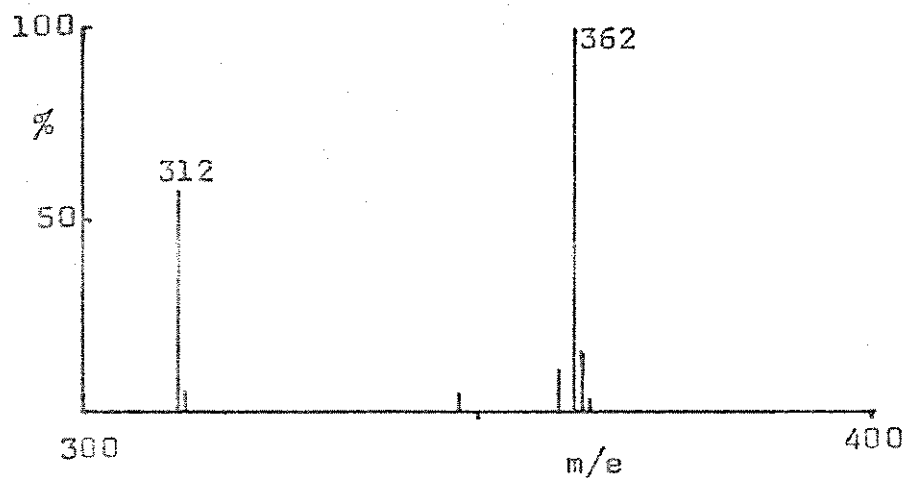


FIG. 33 - Curva de Eluição e Espectro de Massa do  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$

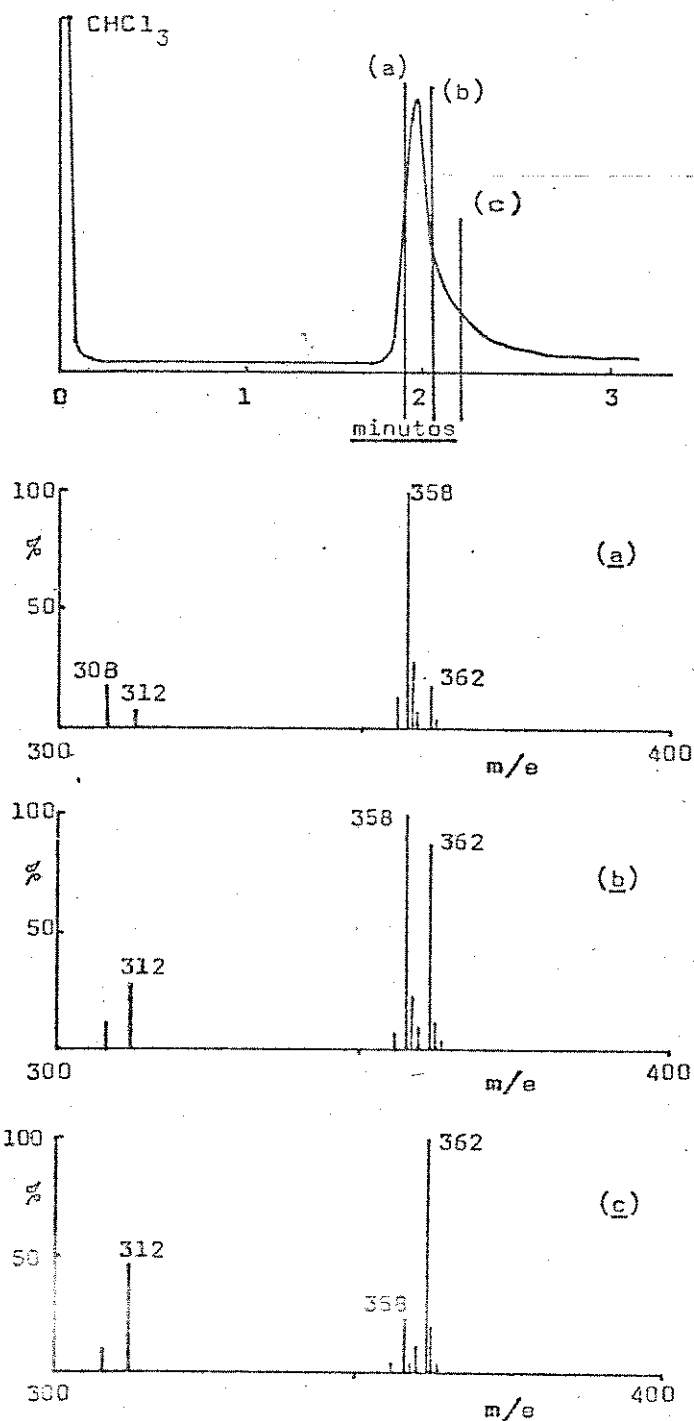
Temp. da Fonte:  $135^\circ\text{C}$

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $5,8 \times 10^{-6}$  torr

Corrente: 30  $\mu\text{A}$

Tempode Corrida: 1 seg.



Amostra: 0,2  $\mu\text{l}$  de uma solução  
0,2M de cada quelato  
em  $\text{CHCl}_3$ .

Sinal Medido: corrente total  
de ionização.

Temp. Coluna:  $125^\circ\text{C}$

Temp. Inj.:  $160^\circ\text{C}$

Gás de Arraste:  $\text{He}$  - 60ml/min

Coluna: DC-550 1% em Chrom. W  
80-100mesh, 1/8 x 1m  
em aço inóx.

FIG. 34- Curva de Eluição e Espectro de Massa de uma  
mistura de  $\text{Fe}(\text{tfa})_3$  e  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$

Temp. da Fonte:  $135^\circ\text{C}$  - Pressão:  $5,4 \times 10^{-6}$  torr

Energia dos Elétrons: 20 eV

Corrente: 30  $\mu\text{A}$  - Tempo de Corrida: 1 seg.

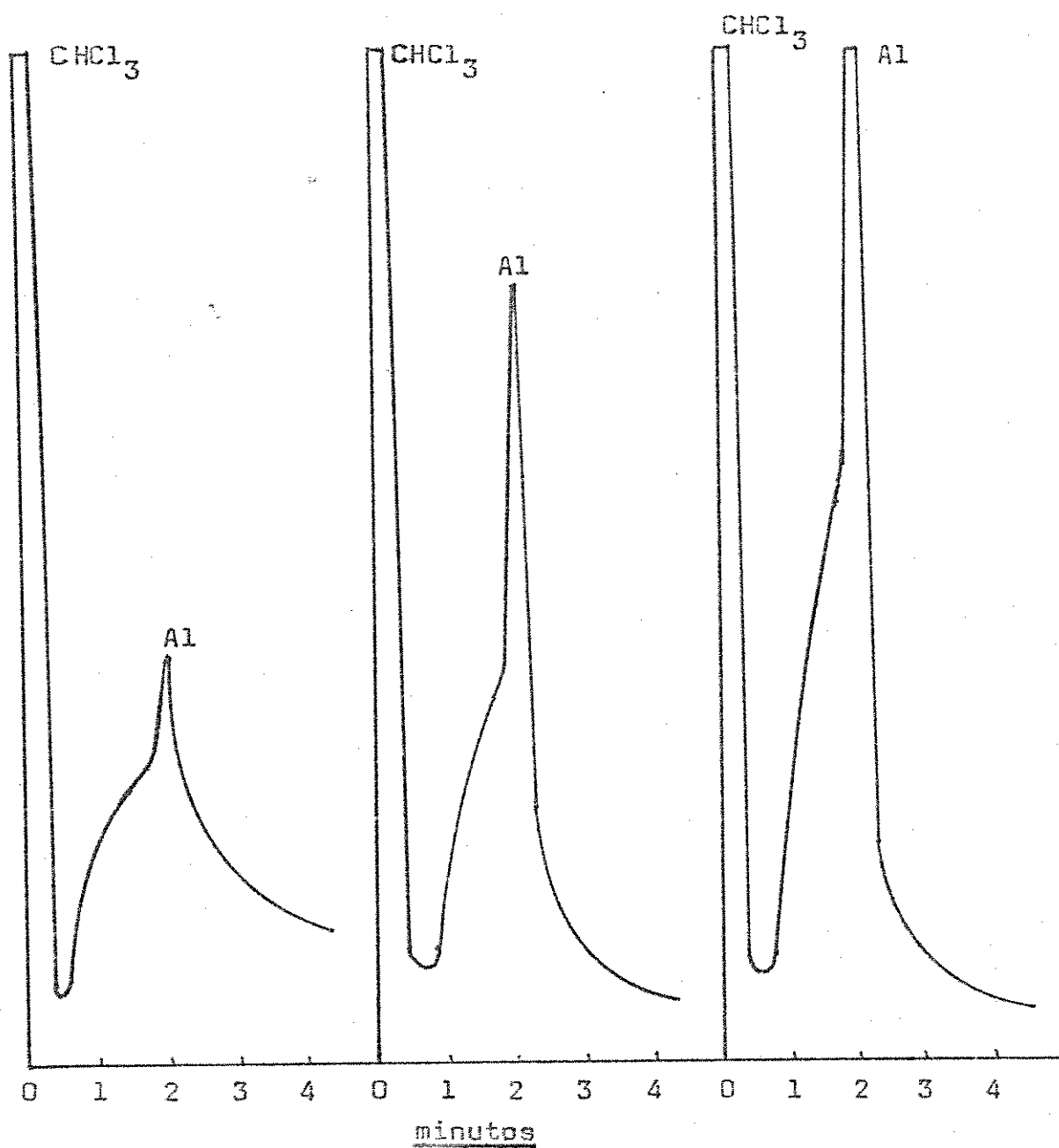


FIG. 35 - Cromatogramas Sucessivos de  $\text{Al}(\text{tfa})_3$  Mantendo-se Sempre as Mesmas Condições.

Amostra:  $0,3 \mu\text{l}$  de uma solução  $0,2 \text{ M}$  em  $\text{CHCl}_3$

Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W 80-100 mesh  
 $1/8 \times 1 \text{ m}$  em aço inóx.

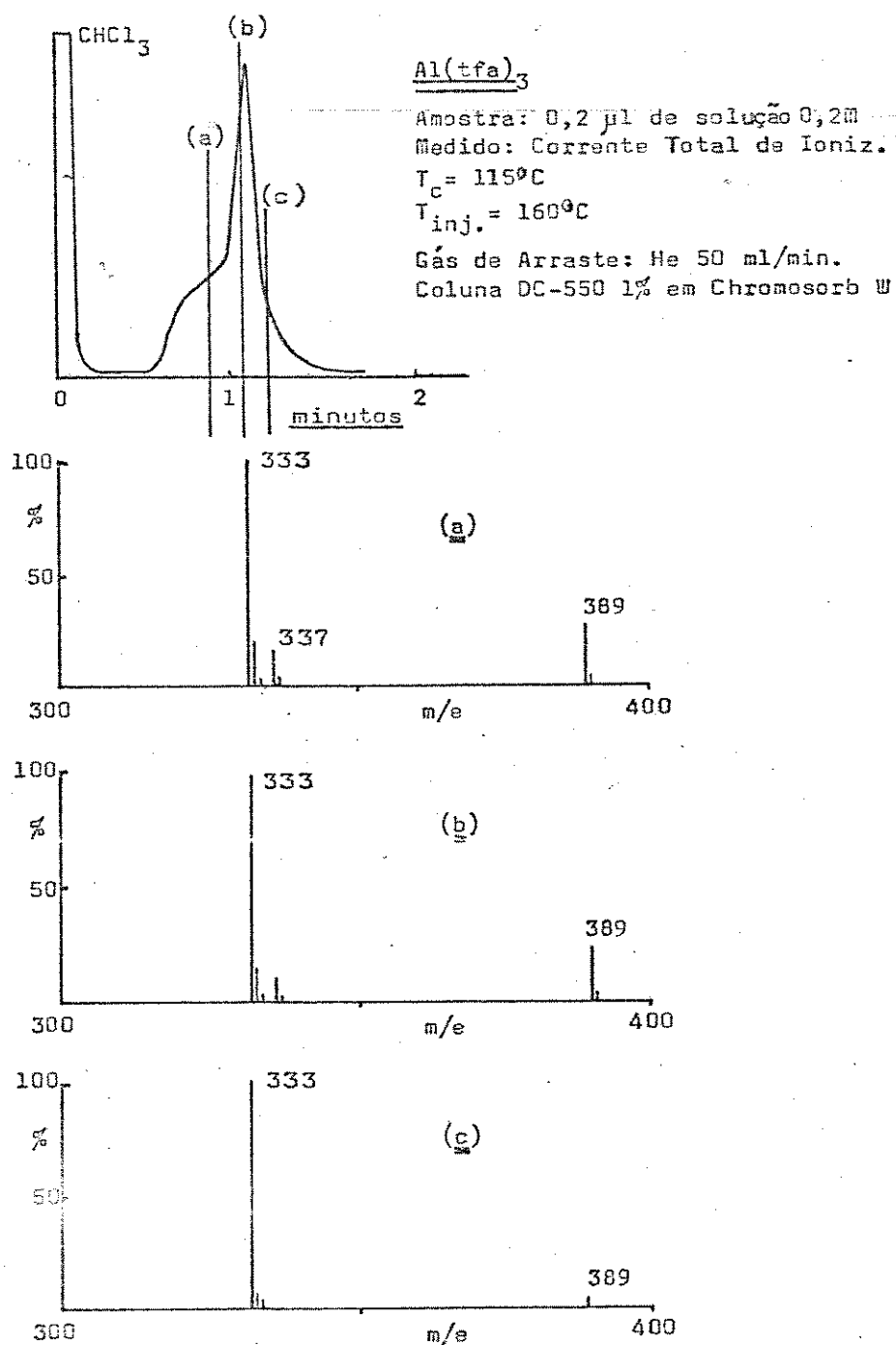
Temp. da Coluna:  $105^\circ\text{C}$

Temp. do Injetor:  $160^\circ\text{C}$

Temp. do Detetor:  $165^\circ\text{C}$

Fluxo do Gás de Arraste:  $\text{N}_2$   $45 \text{ ml/min.}$

Detetor de Ionização de Chama



**FIG. 36** - Curva de Eluição e Espectro de Massa do  $\text{Al}(\text{tfa})_3$

Temp. da Fonte:  $135^\circ\text{C}$   
 Energia dos Elétrons: 20 eV  
 Pressão:  $5,3 \times 10^{-5}$  torr  
 Corrente: 30  $\mu\text{A}$   
 Tempo de Corrida: 1seg.

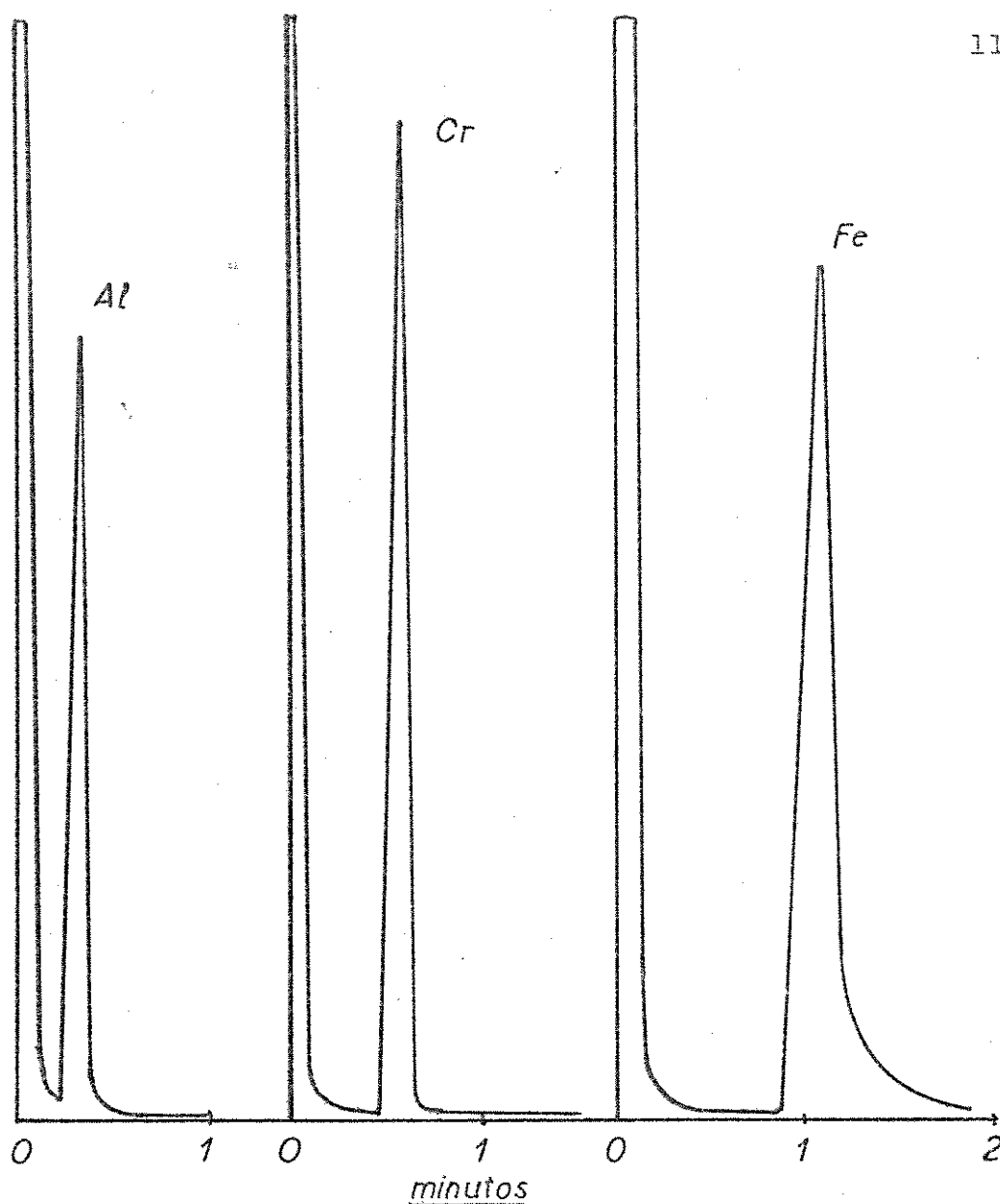


FIG. 37 - Amostras de hexafluoroacetilacetatos em  $\text{CCl}_4$

0,4  $\mu\text{l}$   $\text{Al(hfa)}_3$  0,1 M

0,2  $\mu\text{l}$   $\text{Cr(hfa)}_3$  0,1 M

0,7  $\mu\text{l}$   $\text{Fe(hfa)}_3$  0,1 M

Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W

80-100 mesh,  $1/8 \times 1\text{m}$  em aço inóx

Temp. da coluna  $52^\circ\text{C}$

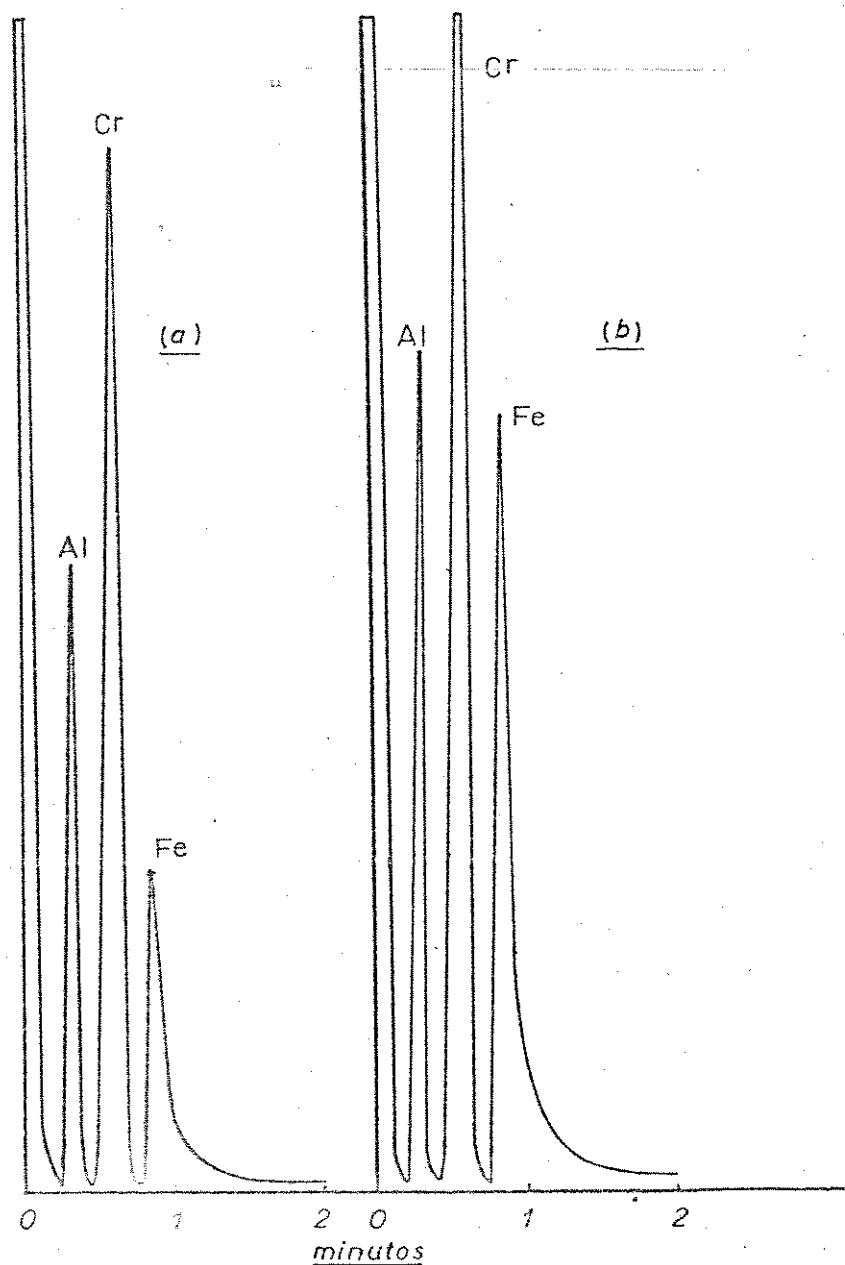
Temp. do injetor  $100^\circ\text{C}$

Temp. do detetor  $100^\circ\text{C}$

Detetor de ionização de chama

Fluxo do gás de arraste  $\text{N}_2$  48 ml/min

Atenuação  $32 \times 10^{-10}$



**FIG. 38** - Separação de hexafluoroacetilacetona

Solução 0,1M de cada quelato em  $\text{CCl}_4$

(a) 0,3  $\mu\text{l}$  (b) 0,5  $\mu\text{l}$

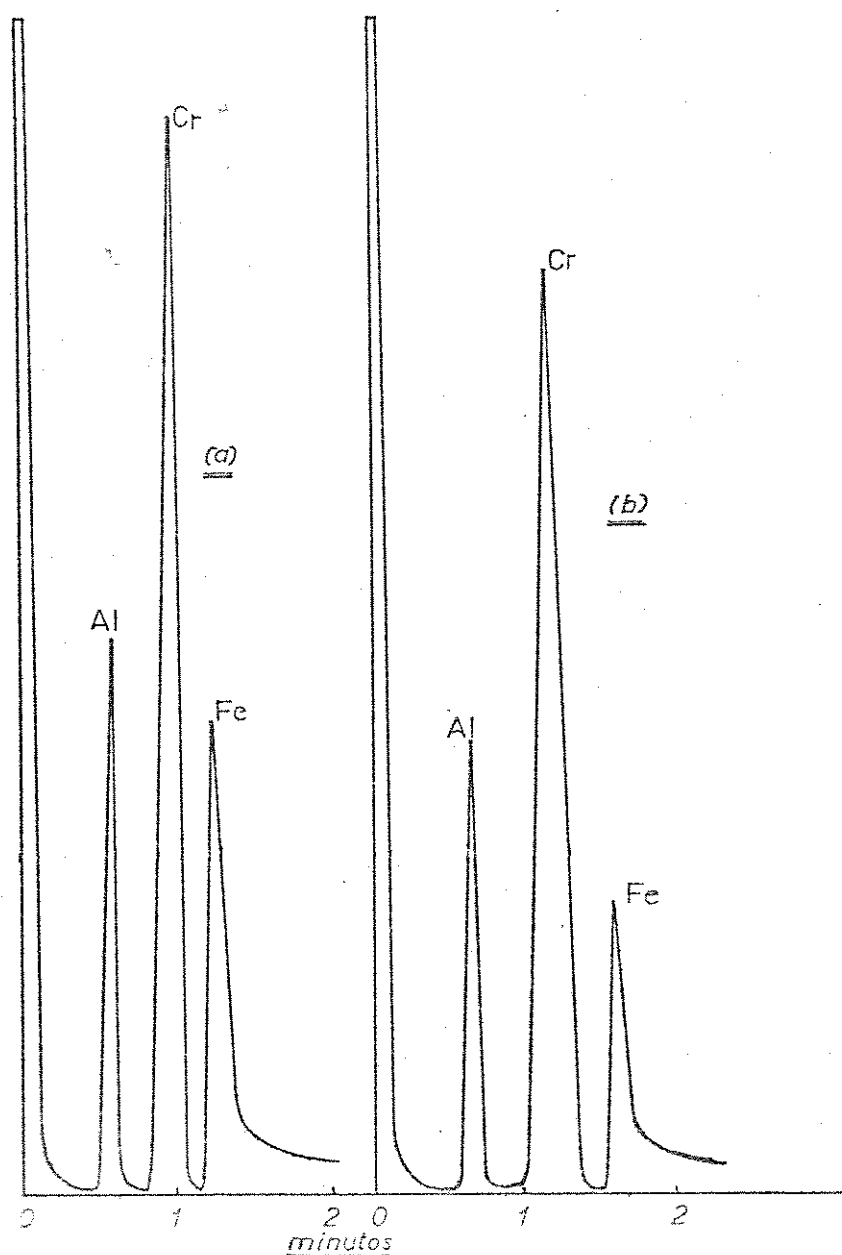
Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W 80-100 mesh  
1/8 x 1m em aço inóx

$T_c$ : 52 °C  $T_i$ : 100 °C  $T_d$ : 100 °C  $N_2$ : 48 ml/min.

Detetor de ionização de chama

Atenuação  $32 \times 10^{-10}$





**FIG. 39** - Separação de Hexafluoroacetilacetonatos

Solução 0,1M de cada quelato em  $\text{CCl}_4$

Aliquota de 0,4 $\mu$ l em ambos os casos

Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W, 80-100 mesh

Gás de Arraste  $\text{N}_2$ : 32ml/min. 1/8 x 1m em aço inóx

$T_d$ : 100°C  $T_i$ : 100°C Atenuação:  $32 \times 10^{-10}$

(a) -  $T_c$  programada de 45 até 85°C a 20°C/min.

(b) -  $T_c$  programada de 40 até 60°C a 10°C/min.

Detetor de Ionização de Chama

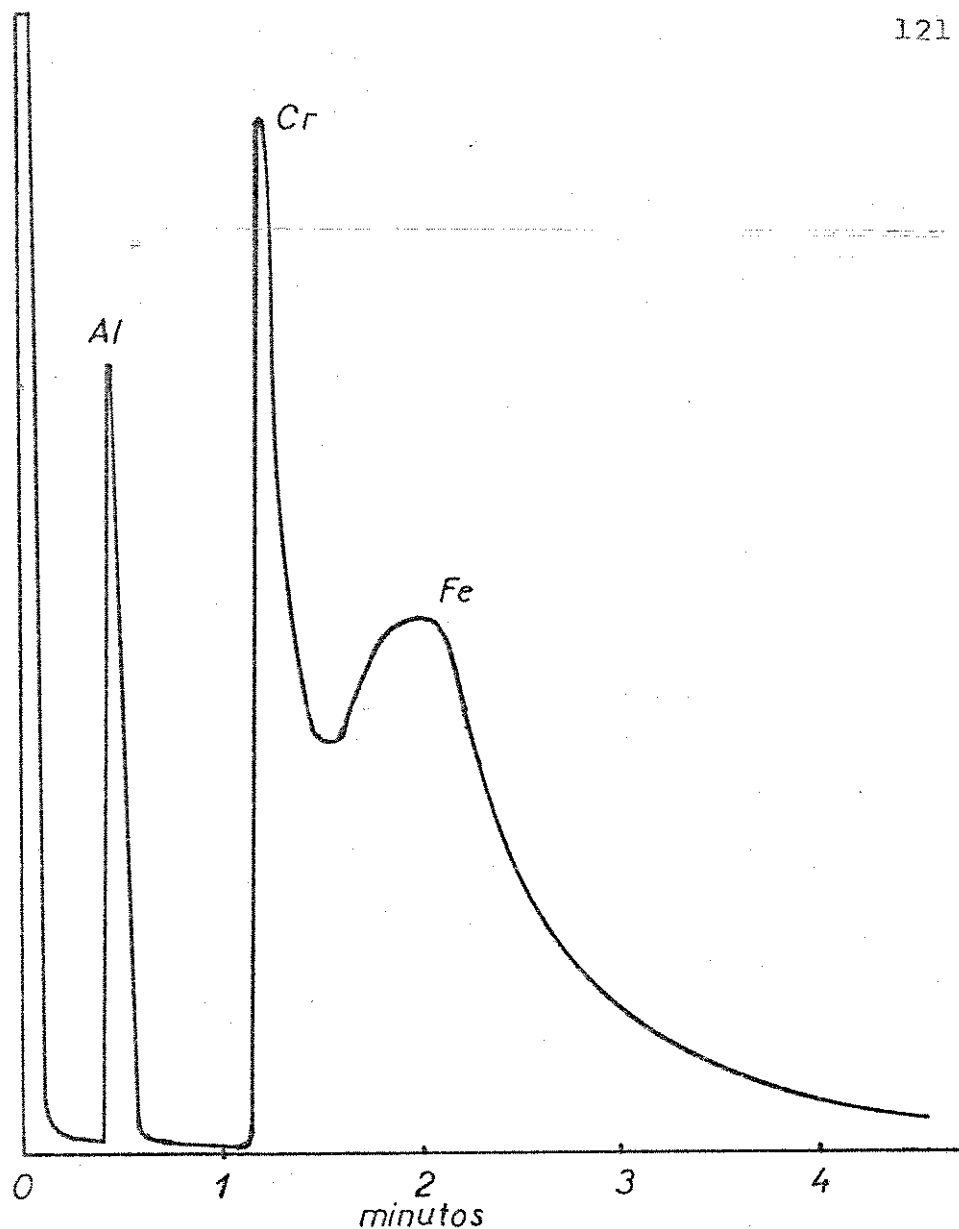


FIG. 42 - Análise de uma mistura de hexafluoroacetilacetatos de Al, Cr e Fe dissolvidos em  $\text{CCl}_4$ .  
 Amostra de 0,2  $\mu\text{l}$  de uma solução 0,1M em Al e Cr e 0,2M em Fe.

Coluna: SE-30 3% em Varaport 30, 80-100 mesh  
 1/8 x 2,5m em aço inóx.

Temp. da coluna 80°C

Temp. do injetor 100°C

Temp. do detetor 100°C

Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2$  20 ml/min.

Atenuação:  $32 \times 10^{-11}$

Detetor de Ionização de Chama

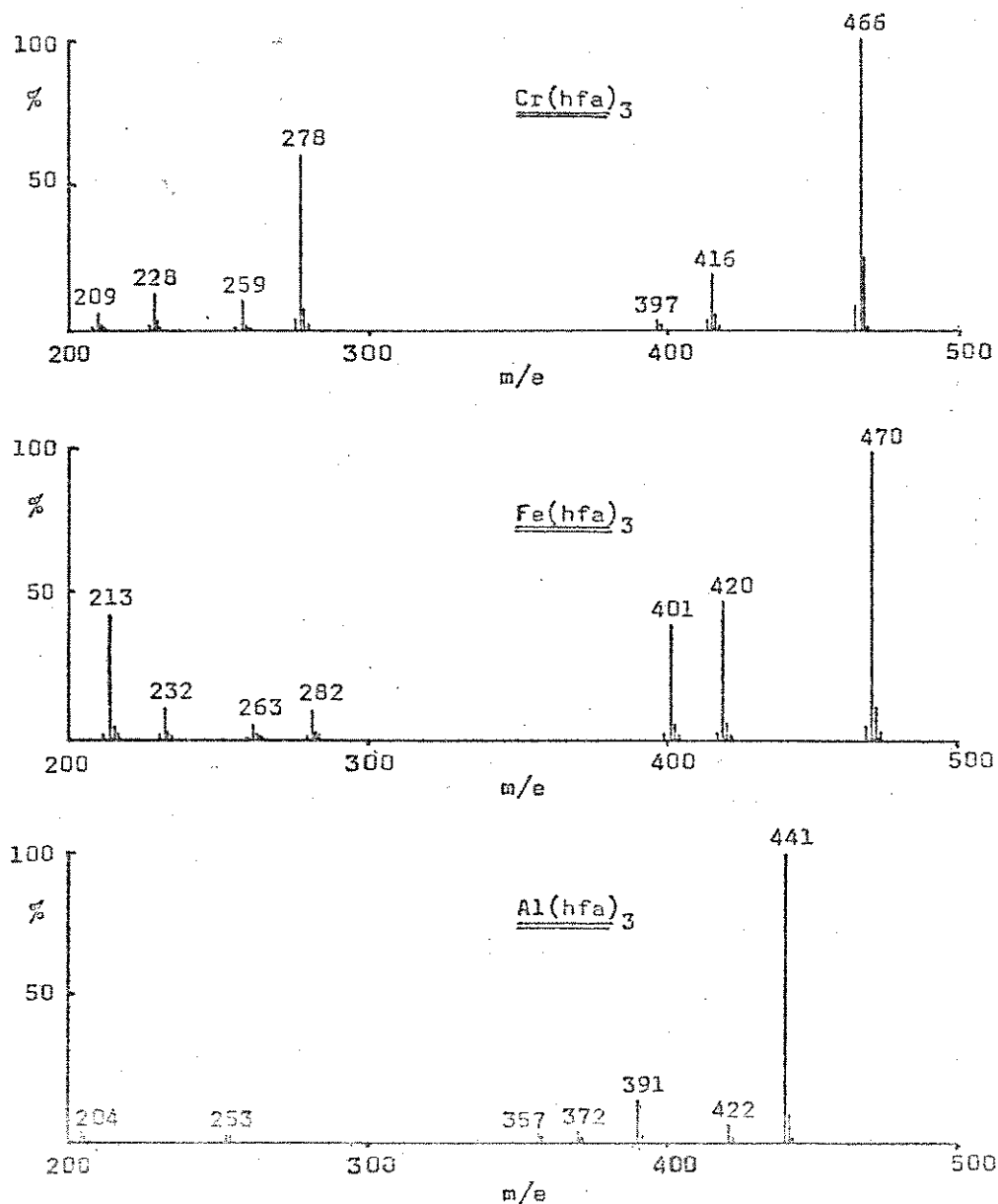


FIG. 41 - Espectro de Massa de Amostras Sólidas de Quelatos de Hexafluoroacetilacetona.

Temp. da Fonte: 140°C

Temp. das Amostras: 35°C

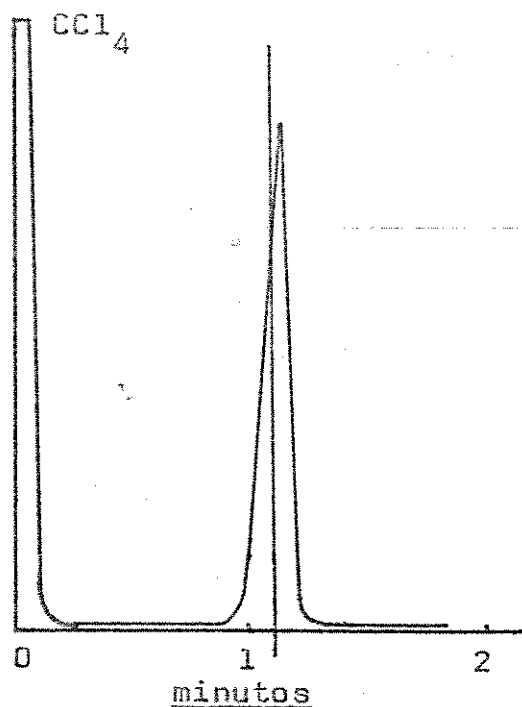
Energia dos Elétron: 20 eV

Pressão:  $4,2 \times 10^{-6}$  torr

Intervalo de Massa: 200 - 500

Corrente: 20  $\mu$ A

Tempo de Corrida: 10 seg.



Amostra: 0,3  $\mu\text{l}$  de uma solução 0,1 M em  $\text{CCl}_4$   
 Sinal Medido: Corrente Total de Ionização  
 Temp. da Coluna: 52°C  
 Temp. do Injetor: 80°C  
 Gás de Arraste: He 40 ml/min.  
 Coluna DC-550 1% em Chromosorb W

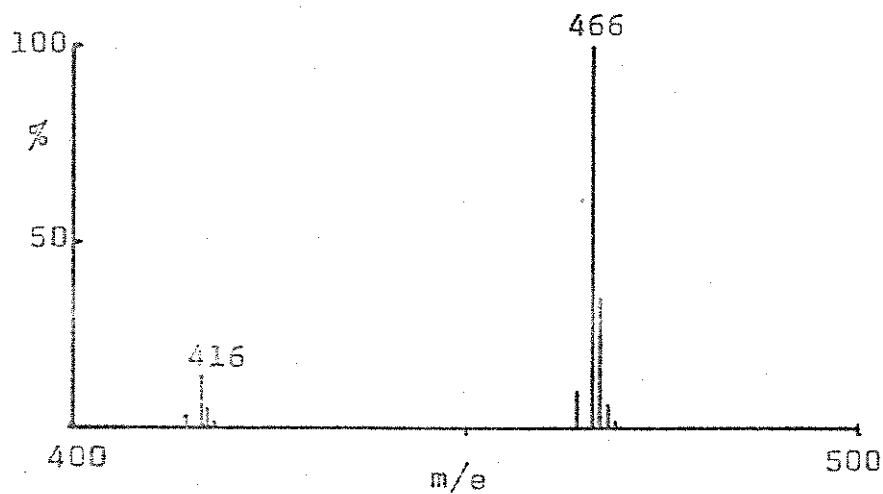
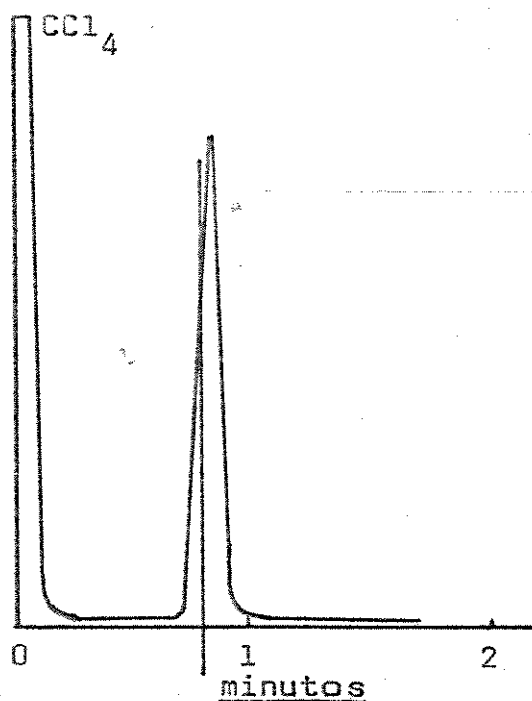


FIG.42 - Curva de Eluição e Espectro de Massa do  $\text{Cr(hfa)}_3$   
 Temp. da Fonte: 135°C  
 Energia dos Elétrons: 20 eV  
 Pressão:  $5,1 \times 10^{-5}$  torr  
 Corrente: 30  $\mu\text{A}$   
 Tempo de Corrida: 1 seg.



Amostra: 0,3  $\mu$ l de uma solução 0,1M em  $\text{CCl}_4$   
 Sinal Medido: Corrente Total de Ionização  
 Temp. da Coluna: 52°C  
 Temp. do Injetor: 80°C  
 Gás de Arraste: 40 ml/min.  
 Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W

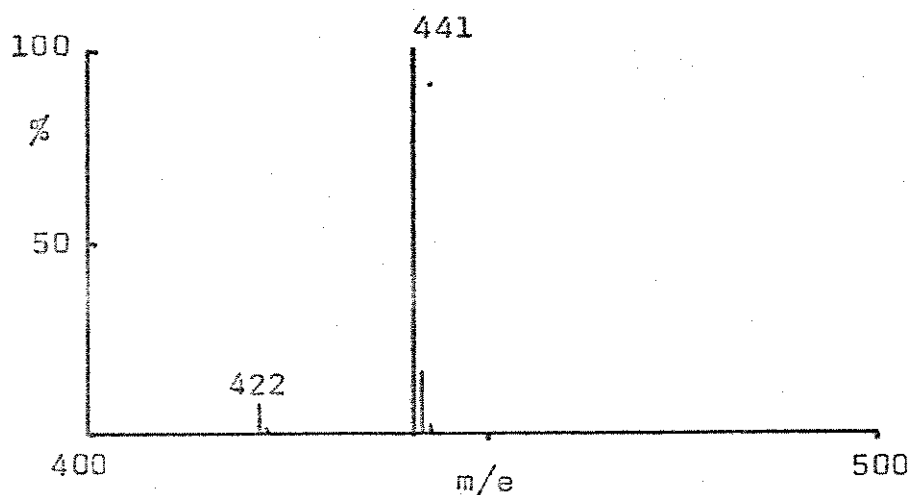
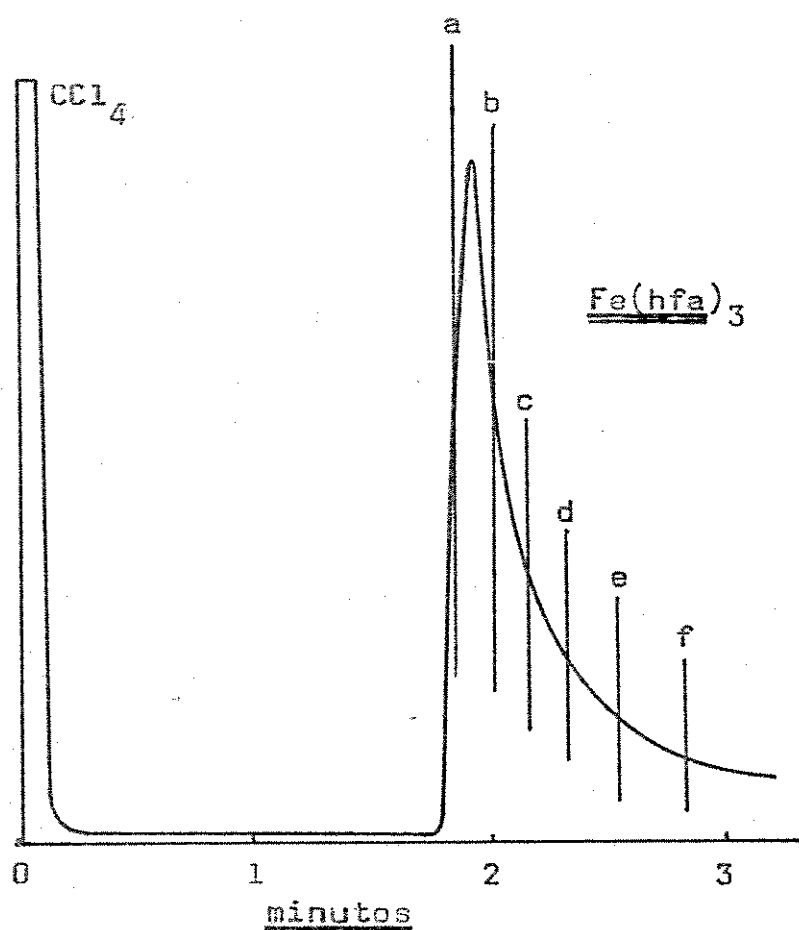
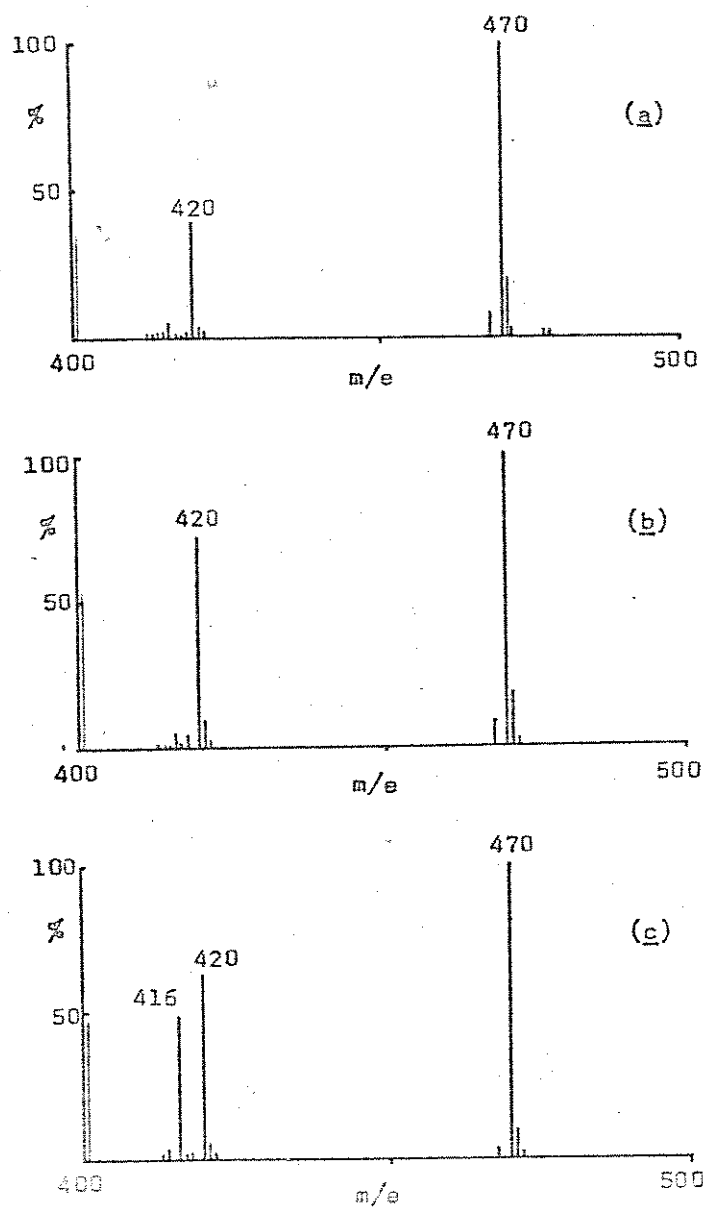


FIG. 43 - Curva de Eluição e Espectro de Massa do  $\text{Al(hfa)}_3$

Temp. da Fonte: 135°C  
 Energia dos Elétrons: 20 eV  
 Pressão:  $5,0 \times 10^{-5}$  torr  
 Corrente: 30  $\mu$ A  
 Tempo de Corrida: 1 seg.



Eluição de  $\text{Fe(hfa)}_3$  em  $\text{CCl}_4$   
**FIG. 44** - Amostra: 0,2  $\mu\text{l}$  de uma solução 0,1M em  $\text{CCl}_4$   
 Sinal Medido: Corrente Total de Ionização  
 Temp. da Coluna: 58°C  
 Temp. do Injetor: 80°C  
 Gás de Arraste: 40 ml/min de Hélio.  
 Coluna: DC-550 1% em Chromosorb W, 80-100 mesh  
 1/8 x 1m em aço inóx



**FIG. 45** - Espectros de Massa do  $\text{Fe(hfa)}_3$  eluindo do cromatógrafo, tirados nas posições assinaladas no cromatograma.

Temp. da Fonte:  $135^\circ\text{C}$

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $5,3 \times 10^{-5}$  torr

Corrente: 30  $\mu\text{A}$

Tempo de Corrida: 1 seg.

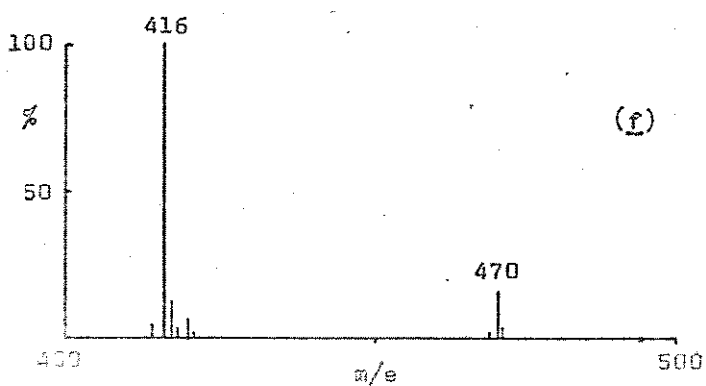
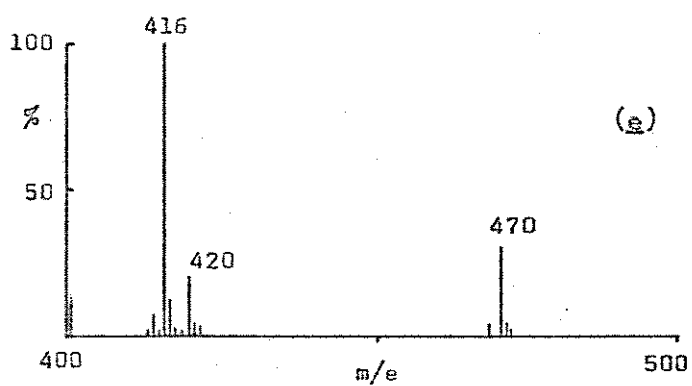
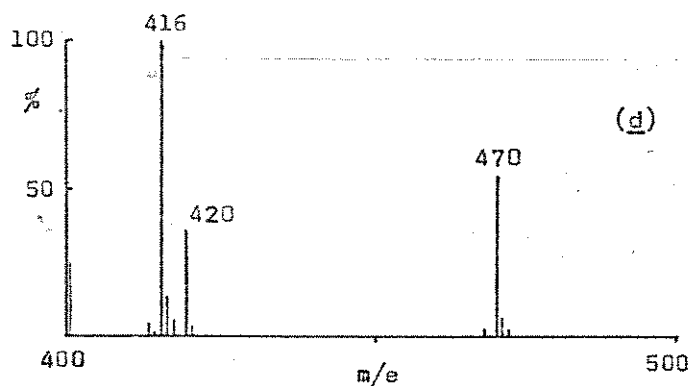


FIG. 46- Espectros de Massa do  $\text{Fe(hfa)}_3$  eluindo do cromatógrafo, tirados nas posições assinaladas no cromatograma.

Temp. da fonte:  $135^\circ\text{C}$

Energia dos Elétrons: 20 eV

Pressão:  $5,3 \times 10^{-5}$  torr

Corrente: 30  $\mu\text{A}$

Tempo de Corrida: 1 seg.



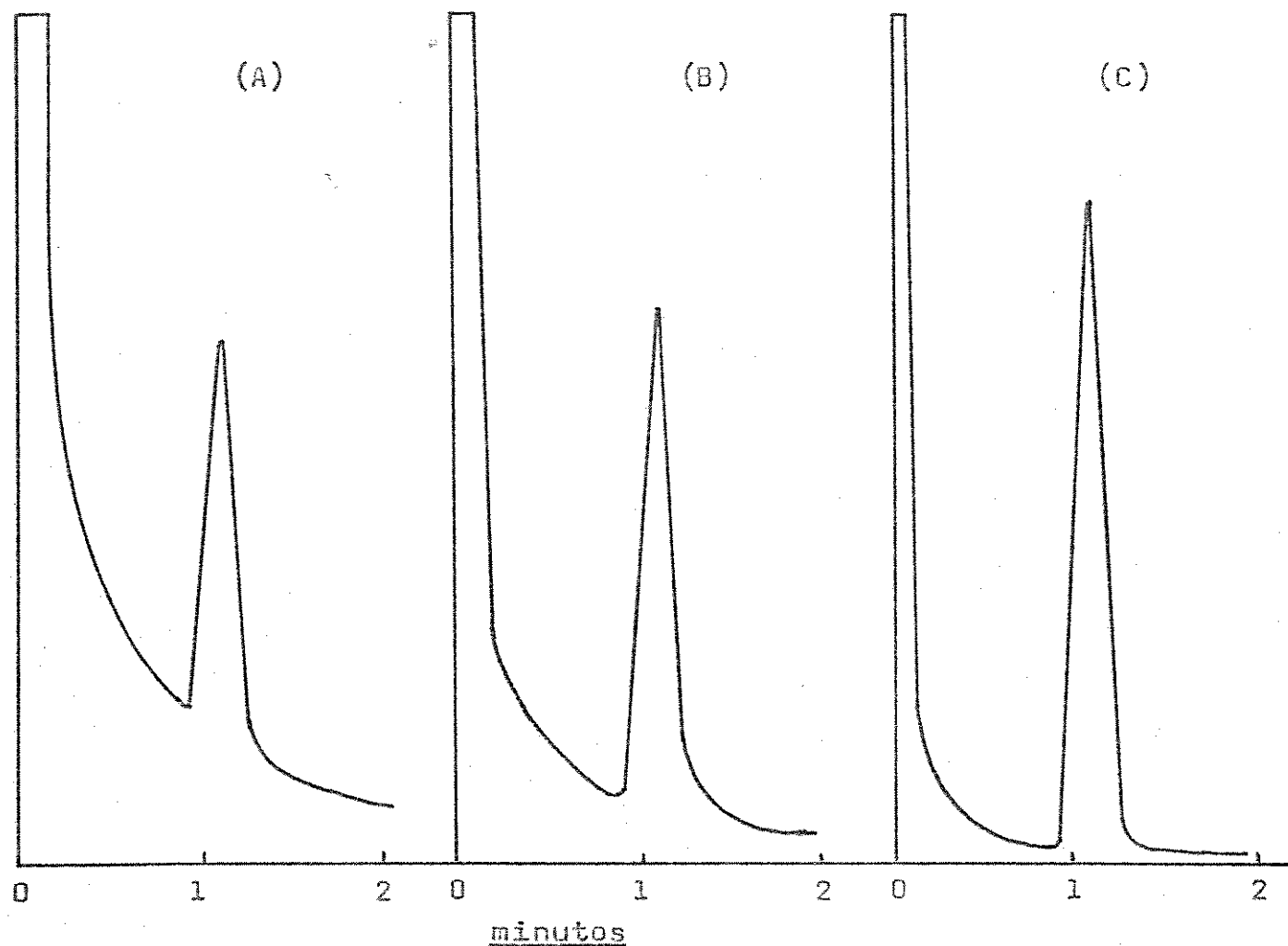


FIG. 47 - Cromatograma de uma amostra de  $0,2 \mu\text{l}$  de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  formado e extraído em fase única

(A) - fase orgânica injetada diretamente  
 (B) - fase orgânica lavada duas vezes com  $\text{NaOH } 0,1\text{N}$   
 (C) - fase orgânica lavada uma vez com  $\text{NaOH } 1\text{N}$

Temp. da Coluna:  $135^\circ\text{C}$   
 Temp. do Detetor:  $200^\circ\text{C}$   
 Temp. do Injetor:  $200^\circ\text{C}$   
 Fluxo do gás de arraste:  $48\text{ml/min}$  ( $\text{N}_2$ )  
 Coluna:  $1\%$  DC-550 em Chromosorb W 60-80mesh  
 $1/8 \times 1\text{m}$  em aço inóx.  
 Detetor de Ionização de Chama  
 Atenuação:  $16 \times 10^{-10}$

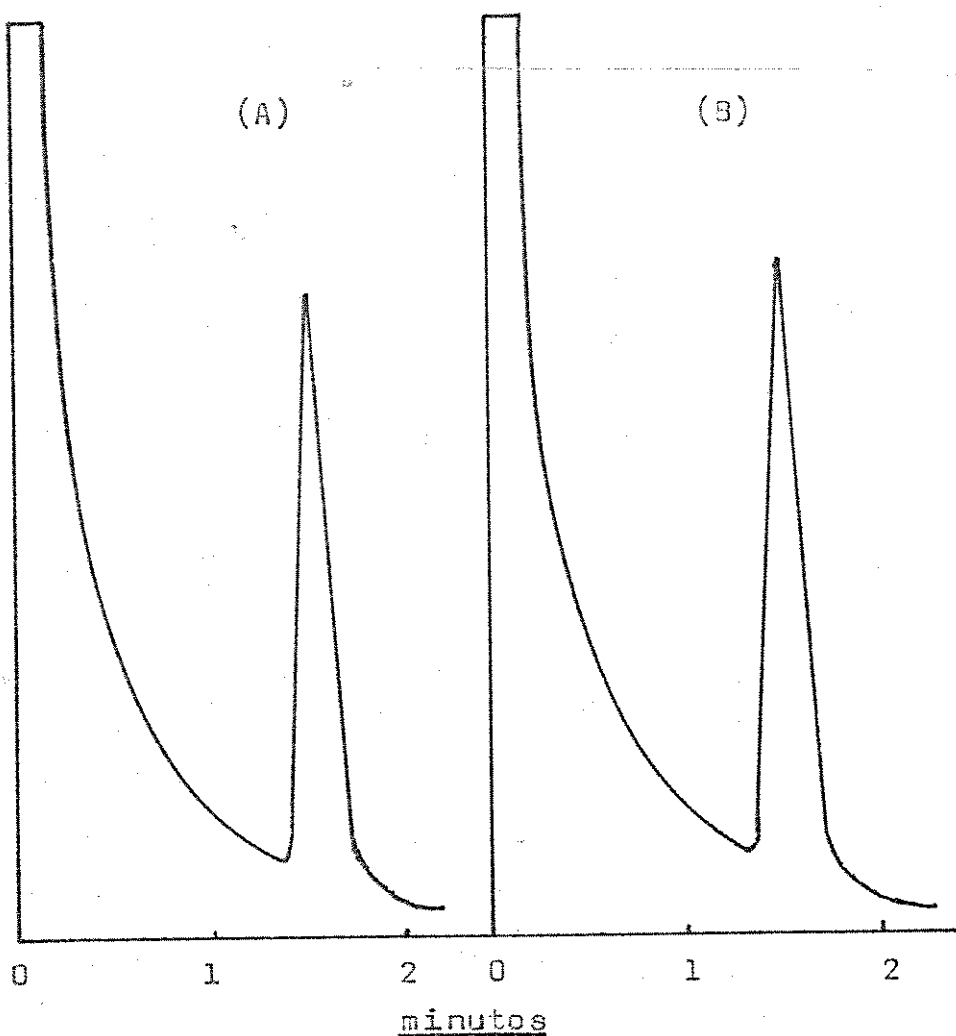


FIG. 48 - Cromatograma de amostras de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$

Aliquotas: 0,15  $\mu\text{l}$

(A) - extraído em fase única

(B) - extraído em duas fases

Amostras injetadas sem tratamento com NaOH

Temp. da Coluna:  $130^\circ\text{C}$

Temp. do Detetor:  $200^\circ\text{C}$

Temp. do Injetor:  $200^\circ\text{C}$

Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2 = 48\text{ml/min.}$

Coluna: 1% DC-550 em Chromosorb W 60-80mesh  
1/8 x 1m em aço inóx.

Detetor de Ionização de Chama

Atenuação:  $16 \times 10^{-10}$

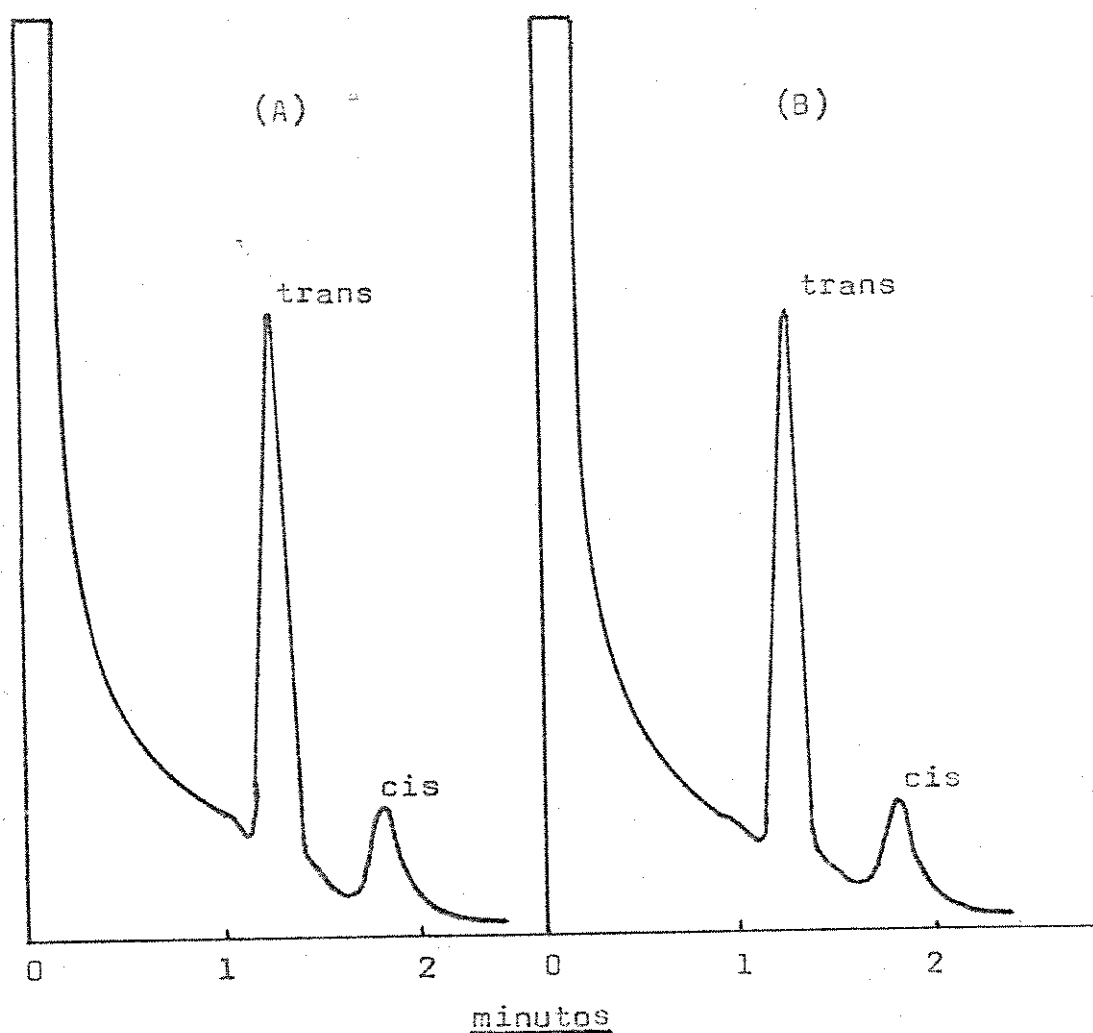


FIG. 49 - Cromatogramas de amostras de 0,2  $\mu$ l de Cr(fod)<sub>3</sub> formado e extraído em fase única

(A) - fase orgânica injetada diretamente

(B) - fase orgânica lavada duas vezes com uma solução de NaOH 0,1N

Temp. da Coluna: 150°C

Temp. do Detetor: 200°C

Temp. do Injetor: 200°C

Fluxo do gás de arraste: N<sub>2</sub> = 48ml/min.

Coluna: 1% DC-550 em Chromosorb W 60-80mesh  
1/8 x 1m em aço inóx

Detetor de Ionização de Chama

Atenuação: 16 x 10<sup>-10</sup>

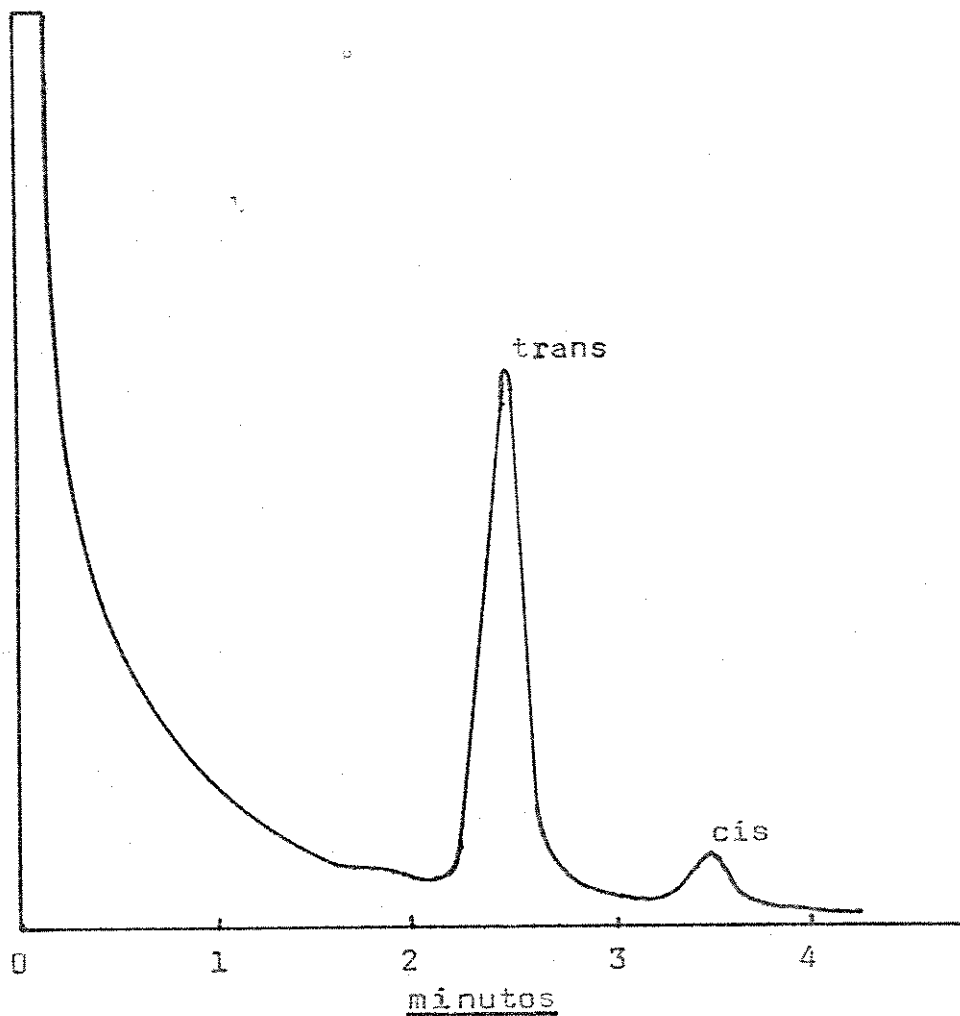


FIG. 50 - Cromatograma de uma amostra de 0,2  $\mu$ l de Cr(fod)<sub>3</sub> extraído em duas fases.

Amostra lavada duas vezes com NaOH 0,1N

Temp. da Coluna: 135°C

Temp. do Detetor: 200°C

Temp. do Injetor: 200°C

Fluxo do gás de arraste: N<sub>2</sub> = 48ml/min.

Coluna: 1% DE-550 em Chromosorb W 60-80mesh

1/8 x 1m em aço inóx.

Detetor de Ionização de Chama

Atenuação: 16 x 10<sup>-10</sup>

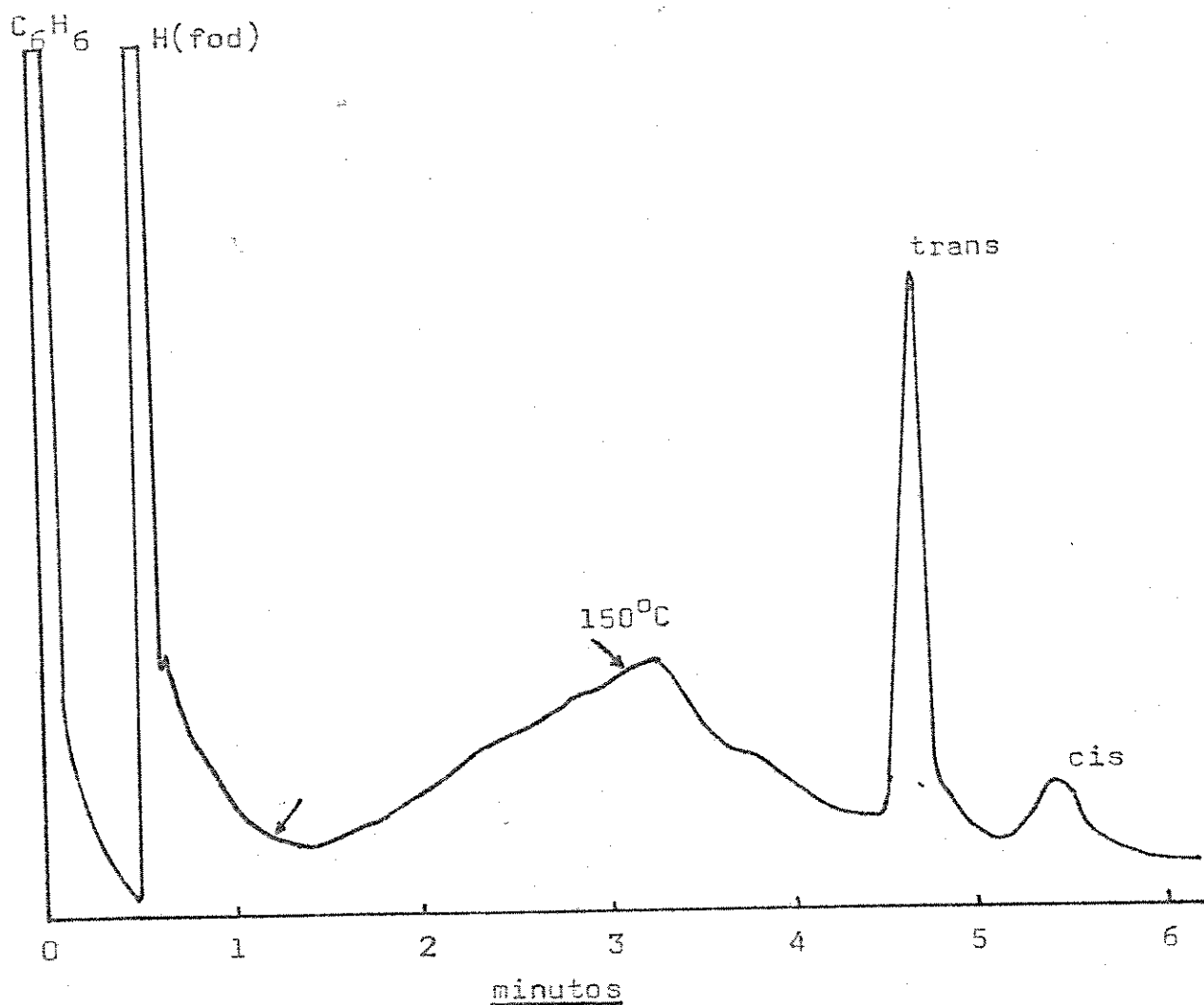


FIG. 51 - Cromatograma de uma amostra de 0,2  $\mu$ l de  $\text{Cr(fod)}_3$  extraído em duas fases.

Amostra lavada com duas porções de NaOH 0,1N

Temp. da Coluna: 40°C até sair o H(fod) e  
depois aquecida rapidamente até 150°C.

Temp. do Detetor: 200°C

Temp. do Injetor: 200°C

Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2$  = 48ml/min.

Coluna: 1% DC-550 em Chromosorb W 60-80mesh  
1/8 x 1m em aço inóx

Detetor de Ionização de Chama

Atenuação:  $16 \times 10^{-10}$

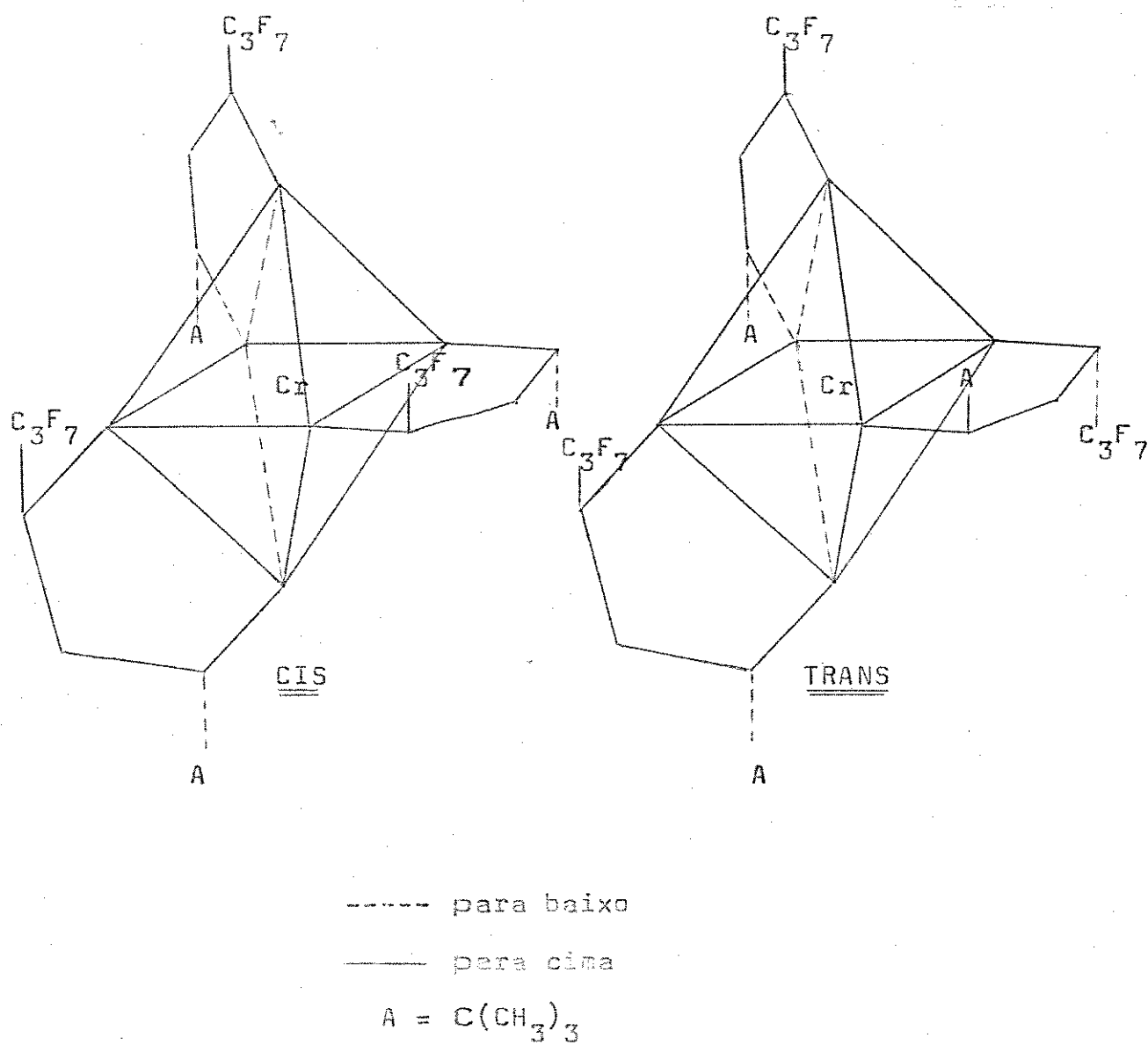
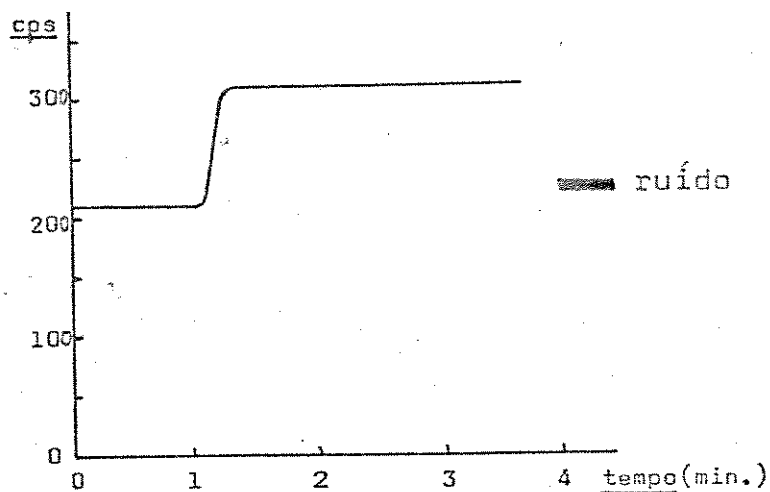
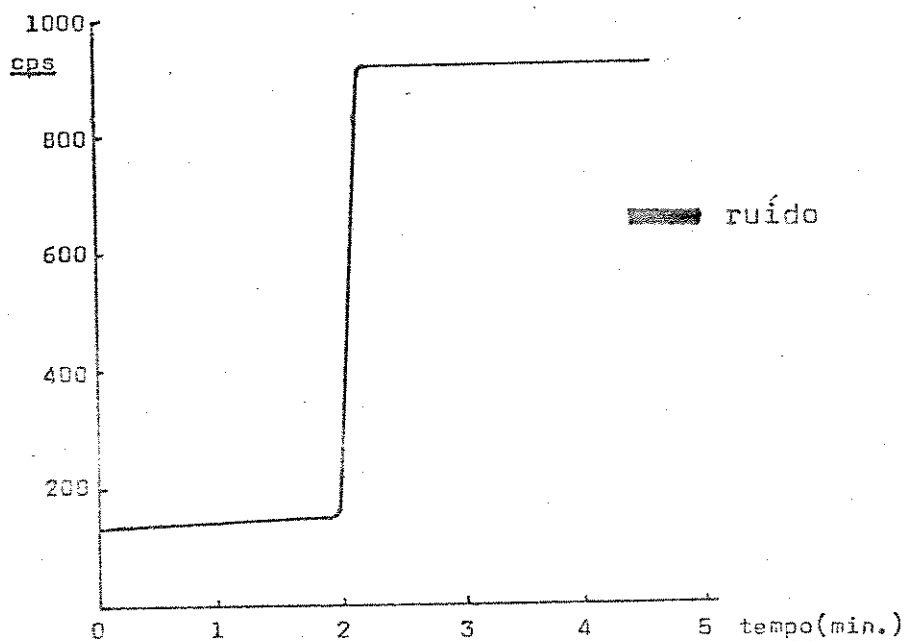


FIG. 52 - Isômeros Cis-Trans do  $\text{Cr}(\text{fod})_3$ .



**FIG. 53** - Radiocromatograma de uma amostra de  $\text{Cr(fod)}_3$  extraído em fase única.

Amostra: 10  $\mu\text{l}$   
 Temp. da Coluna: 152°C  
 Fluxo do gás de arraste: 60ml/min.  
 Coluna: 5% SE-30 em Varaport 30 , 80-100mesh  
 1/8 x 0,5m em aço inóx.  
 Detetor: cintilador de NaI(Tl)



**FIG. 54** - Radiocromatograma de uma amostra de  $\text{Cr(tfa)}_3$ extraído em fase única.

Amostra: 10  $\mu\text{l}$   
 Temp. da Coluna: 130°C  
 Fluxo do gás de arraste: 60ml/min.  
 Coluna: 5% SE-30 em Varaport 30 , 80-100mesh  
 1/8 x 0,5m em aço inóx  
 Detetor: cintilador de NaI(Tl)

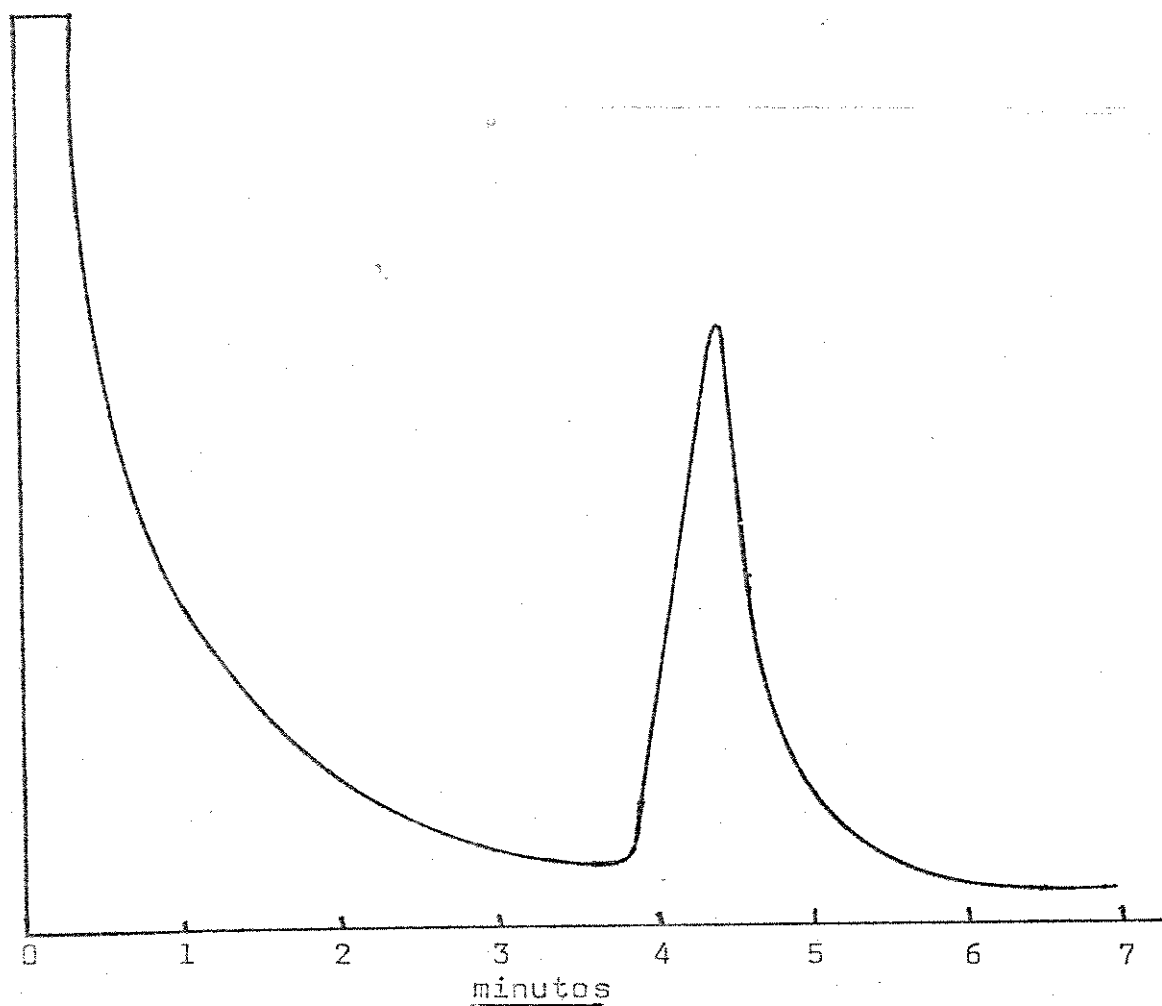


FIG. 55 Cromatograma de uma amostra de 0,2 ul de  $\text{Cr}(\text{dpm})_3$  formado e extraído em fase única.

Amostra injetada sem tratamento com NaOH.

Temp. da Coluna:  $170^{\circ}\text{C}$

Temp. do Injetor:  $200^{\circ}\text{C}$

Temp. do Detetor:  $200^{\circ}\text{C}$

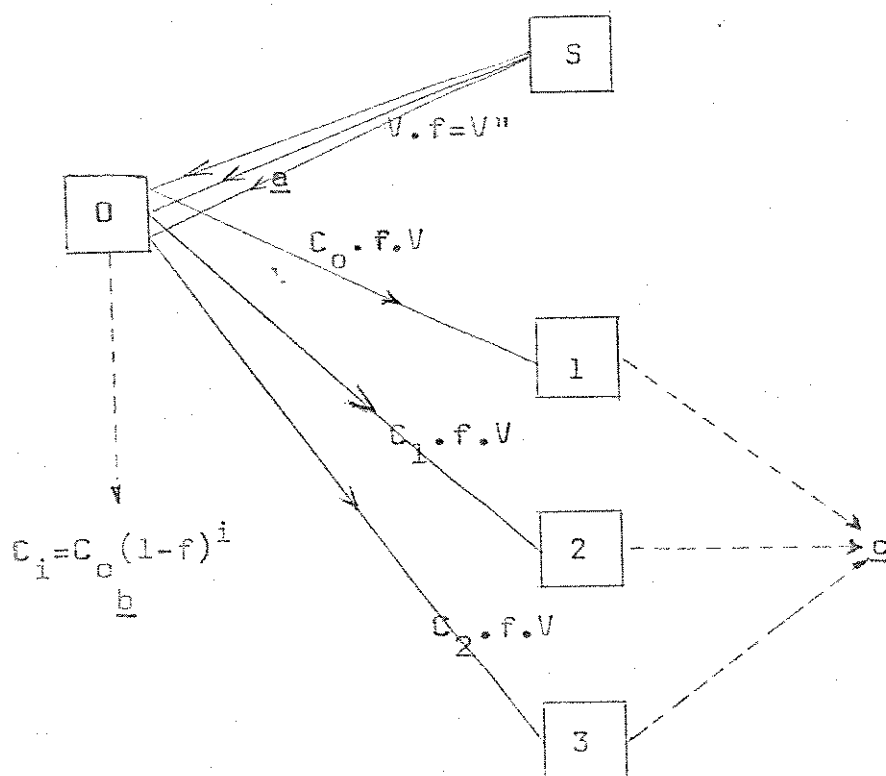
Coluna: 5% Apiezon L em Chromosorb W, 60-80 mesh  
1/8 x 0,45m em aço inóx

Fluxo do gás de arraste:  $\text{N}_2 = 64 \text{ ml/min.}$

Detetor de ionização de Chama

Atenuação:  $64 \times 10^{-10}$





**Fig. 56** - Esquema da produção de padrões por diluição transitória

S é o solvente puro que será misturado com os padrões a fim de preparar a série de calibração.

O é o nome da solução mais concentrada tomada como um ponto de partida para gerar as diluições subsequentes.

$C_0$  é a concentração inicial da substância ou elemento que está variando ao longo da série.

$C_i$  é a concentração da substância ou elemento no  $i$ -ésimo padrão de uma série.

a diluições correspondentes ao uso de um fator de troca  $f$  constante.

b esta solução padrão pode ser usada somente com métodos conservativos a volumes constantes.

c estas diluições rejeitadas podem ser usadas com qualquer método (conservativo ou destrutivo) ou podem ser diluídas novamente.

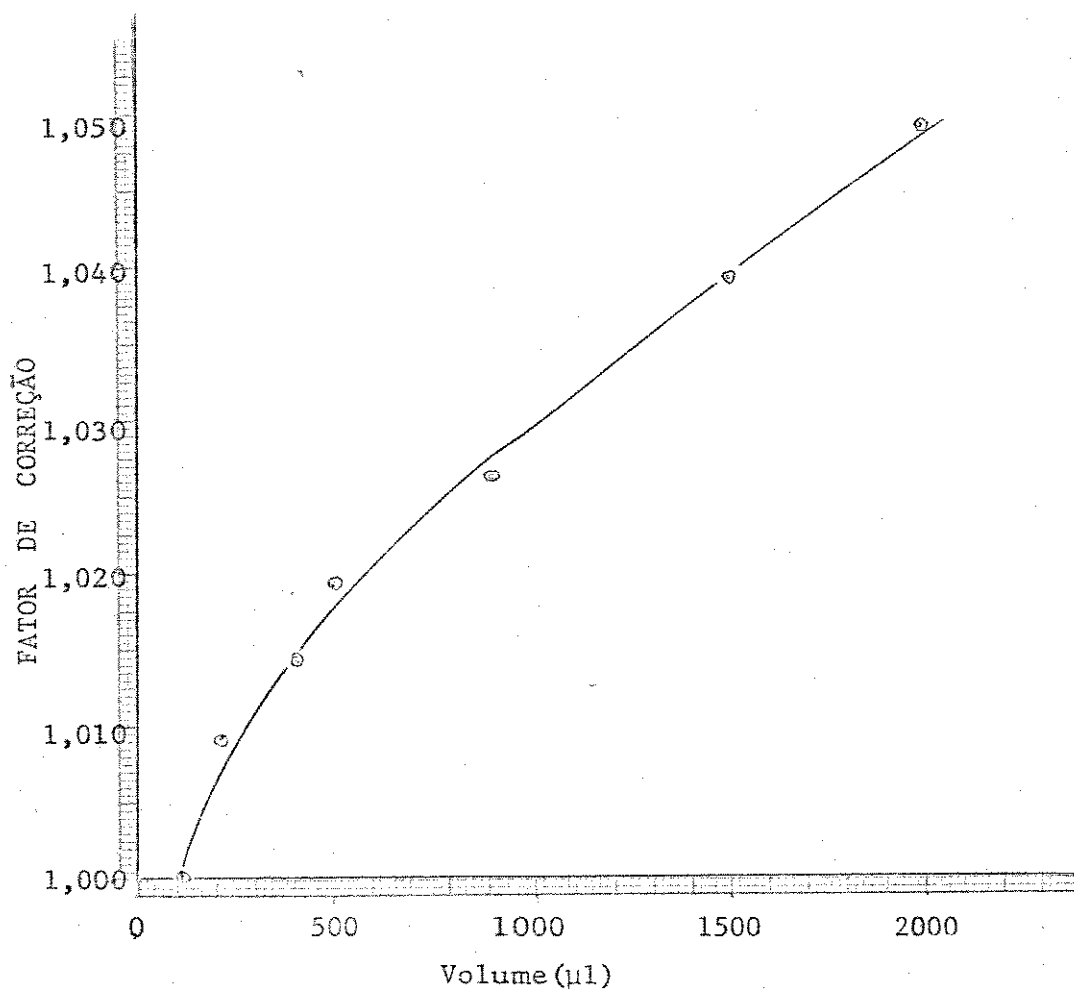
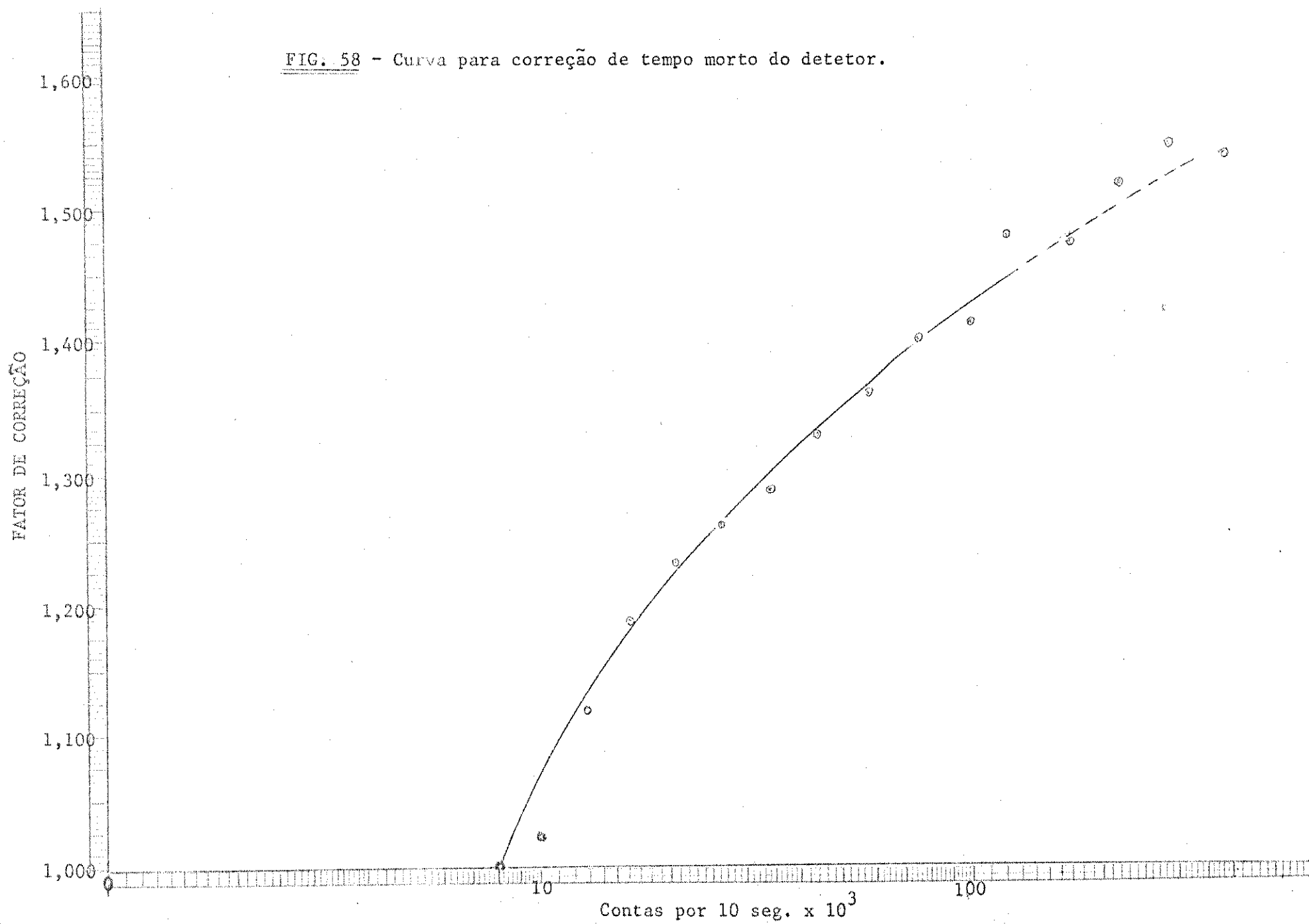


FIG. 57 - Curva para correção de geometria.

FIG. 58 - Curva para correção de tempo morto do detetor.



# REFERÊNCIAS

- 1) POMMIER, C. e GUIOCHON, G. - "La Chromatographie en Phase Gazeuse en Chimie Inorganique" - Gauthier-Villars, Paris, 1971.
- 2) MARTINS, J. W. - "Extração Líquido-Líquido Por Fase Única. Estudo de Separação no Sistema Fe-Cu-Co com Tenoil-trifluoroacetona e Água-Acetona-Ciclohexano(ou Benzeno)". Tese de Doutorado - Inst. de Química - UNICAMP - Campinas, 1974.
- 3) "Advantages of Quadrupole Mass Spectrometry in Modern GC/MS" in *Finnigan Spectra*, 3(1) January 1973.
- 4) SOKOLOV, D. N. - *J. Chromatog.*, 47(1970)320.
- 5) SOKOLOV, D. N. e VAKIN, N.A. - *J. Chromatog. Sci.*, 10(1972)417.
- 6) POMMIER, C. e GUIOCHON, G. - *J. Chromatog. Sci.*, 8(1970)486
- 7) FORBES, E.J., SULTAN, M.K. e UDEN, P.C. - *Anal. Letters*, 5(1972)927
- 8) JUVET, R.S. e FISHER, R.L. - *Anal. Chem.*, 37(1965)1752.
- 9) JUVET, R.S. e FISHER, R.L. - *Anal. Chem.*, 38(1966)1860.
- 10) ZVAROVA, T.S. - *Radiochem. & Radioanal. Letters*, 11(1972)113.
- 11) ZVAROVA, T.S. e ZVARA, I. - *J. Chromatog.*, 44(1969)604.
- 12) POMMIER, C., EON, C., FOULD, H. e GUIOCHON G. - *Bull. Soc. Chim. France*, nº4(1969)140.
- 13) EADMOR, J. - *J. Gas Chromatog.*, 2(1964)385.
- 14) JUVET, R.S. e WACHI, F.M. - *Anal. Chem.*, 32(1960)290.
- 15) MOSHIER, R.W. e SIEVERS, R.E. - "Gas Chromatography of Metal Chelates", Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 16) SIEVERS, R.E., CONNOLLY, J.W. e ROSS, W.D. - *J. Gas Chromatog.*, 5(1967)241.
- 17) FERNELIUS, W.C. e BLANCH, J.E. - *Inorg. Synth.*, Vol. V (1957)130.
- 18) URBAIN, G. e DEBIERNE, A. - *Comp. Rend.*, 129(1899)302.
- 19) ARCH, A. e YOUNG, R.C. - *Inorg. Synth.*, Vol. II (1946)17.

- 20) DE, K.A. , KHOPKAR, S.M. e CHALMERS, R.A. - "Solvent Extraction of Metals" Van-Nostrand, London, 1970, Cap. 2, p. 46.
- 21) UDEN, P.C. , HENDERSON, D.E. e KAMALIZAD, A. - 166<sup>n</sup> National American Chemical Society Meeting, Chicago, August 1973.
- 22) SIEVERS, R.E. , PONDER, B.W. , MORRIS, M.L. e MOSHIER, R.W. - *Inorg. Chem.*, 2(1963)693.
- 23) ROSS, W.D. e SIEVERS, R.E. - *Talanta*, 15(1968)87.
- 24) ROSS, W.D. e SIEVERS, R.E. - *Environ. Scien. Tech.*, 6(1972)155.
- 25) FOREMAN, J.K., GOUGH, T.A. e WALKER, E.A. - *Analyst*, 95(1970)797.
- 26) EISENTRAUT, K.J. , GRIES, D.J. e SIEVERS, R.E. - *Anal. Chem.*, 43(1971)2003.
- 27) ROSS, R. e SHAFIK, T. - *J. Chromatog. Sci.*, 11(1973)46.
- 28) SAVORY, J. , GLENN, M.T. e AHLSTROM, J.A. - *J. Chromatog. Sci.*, 10(1972)247.
- 29) HANSEN, L.C. , SCRIBNER, W.G., GILBERT, T.W. e SIEVERS, R.E. - *Anal. Chem.*, 43(1971)349.
- 30) SAVORY, J., MUSHAK, P., SUNDERMAN, F.W. , ESTES, R.H. e ROSZEL, N.O. - *Anal. Chem.*, 42(1970)294.
- 31) BOOTH, G.H. e DARBY, W.J. - *Anal. Chem.*, 43(1971)831.
- 32) LEE, M.L. e BURREL, D.C. - *Anal. Chim. Acta*, 66(1973)245.
- 33) GENTY, C. , HOUIN, C. , MALHERBE, P. e SCHOTT, R. - *Anal. Chem.*, 43(1971)235.
- 34) SOKOLOV, D.N. , NESTERENKO, G.N. e GOLIUBEVA, L.K. - *Zav. Lab.*, 8(1973)939. (em russo).
- 35) BELCHER, R., STEPHEN, W.I., THOMSON, I.J. e UDEN, P.C. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33(1971)1851.
- 36) BELCHER, R., STEPHEN, W.I., THOMSON, I.J. e UDEN, P.C. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34(1972)1017.
- 37) BELCHER, R., STEPHEN, W.I.; THOMSON, I.J. e UDEN, P.C. - *Chem. Commun.*, 1019(1970).
- 38) BARRAT, R.S., BELCHER, R., STEPHEN, W.I. e UDEN, P.C. - *Anal. Chim. Acta*, 59(1972)59.
- 39) BELCHER, R., PRAVICA, M., STEPHEN, W.I. e UDEN, P.C. - *Chem. Commun.*, 41(1971).

- 40) BELCHER, R., BLESSEL, K., CARDWELL, T., PRAVICA, M.,  
STEPHEN, W.I. e UDEN, P.C. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*,  
35(1973)1127.
- 41) BELCHER, R., MARTIN, R.J., STEPHEN, W.I., HENDERSON, D.E.,  
KAMALIZAD, A. e UDEN, P.C. - *Anal. Chem.*, 45(1973)1197.
- 42) UDEN, P.C. e BLESSEL, K. - *Inorg. Chem.*, 12(1973)352.
- 43) EISENTRAUT, K.J. e SIEVERS, R.E. - *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1965)  
5254.
- 44) SPRINGER, Jr. C.S., MEEK, D.W. e SIEVERS, R.E. - *Inorg. Chem.*,  
6(1967)1105.
- 45) SHIGEMATSU, T., MATSUI, M. e UTSUNOMIYA, K. - *Bull. Chem.  
Soc. Japan*, 42(1969)1278.
- 46) TANAKA, M., SHONO, T. e SHINRA, K. - *Anal. Chim. Acta*,  
43(1968)157.
- 47) UTSUNOMIYA, K. e SHIGEMATSU, T. - *Anal. Chim. Acta*, 58(1972)411.
- 48) UTSUNOMIYA, K. - *Anal. Chim. Acta*, 59(1972)147.
- 49) BUTTS, W.C. e BANKS, C.V. - *Anal. Chem.*, 42(1970)133.
- 50) UTSUNOMIYA, K. e SHIGEMATSU, T. - *Bull. Chem. Soc. Japan*,  
45(1971)303.
- 51) BURGETT, C.A. e FRITZ, J.S. - *Anal. Chem.*, 44(1972)1738.
- 52) BURGETT, C.A. e FRITZ, J.S. - *Talanta*, 20(1972)363.
- 53) BIERMAN, W.J. e GESSER, H. - *Anal. Chem.*, 32(1960)1525.
- 54) MORIE, G.P. e SWEET, T.R. - *Anal. Chim. Acta*, 34(1966)314.
- 55) ROSS, D.W. e SIEVERS, R.E. - *Anal. Chem.*, 37(1965)598.
- 56) SCHWARBERG, J.E., MOSHIER, R.W. e WALSH, J.H. - *Talanta*, 11(1964)  
1213.
- 57) MORIE, G.P. e SWEET, T.R. - *Anal. Chem.*, 37(1965)1552.
- 58) ROSS, W.D. e WHEELER, Jr. G. - *Anal. Chem.*, 36(1964)267.
- 59) ROSS, W.D. - *Anal. Chem.*, 35(1963)1597.
- 60) VEENING, H., BAUCHMAN, W.E. e WILKINSON, D.M. - *J. Gas  
Chromatog.*, 5(1967)248.
- 61) BURGETT, C.A. - *J. Chromatog. Sci.*, 11(1973)611.

- 62) SHIGEMATSU, T , MATSUI, M. e UTSUNOMIYA, K. - *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 46(1968)256.
- 63) BOOKER, J.L. , ISENHOUR, T.L. e SIEVERS, R.E. - *Anal. Chem.*, 41(1969)1705.
- 64) FREW, N.M. , LEARY, J.J. e ISENHOUR, T.L. - *Anal. Chem.*, 44(1972)665.
- 65) TERLOUW, J.K., DeRIDDER, J.J. , HEERNA, W. e DIJKSTRA, G. - *Z. Anal. Chem.*, 249(1970)296.
- 66) TERLOUW, J.K. e DeRIDDER, J.J. - *Z. Anal. Chem.*, 250(1970)166.
- 67) TERLOUW, J.K. e DeRIDDER, J.J. - *Z. Anal. Chem.*, 252(1970)377.
- 68) BELCHER, R., MAJER, J.R., STEPHEN, W.I., THOMSON, I.J. e UDEN, P.C. - *Anal. Chim. Acta*, 50(1970)423.
- 69) KOWLSKY, B.R. e ISENHOUR, T. L. - *Anal. Chem.*, 41(1969)998.
- 70) ALLCOK, M.G. , BELCHER, R., MAJER, J. L. e PERRY, L. - *Anal. Chem.* 42(1970)776.
- 71) JUVET, R.S. e DURBIN, R.P. - *J. Gas Chromatog.*, 1(1963)14.
- 72) BUSH, K.W. e MORRISON, G.H. - *Anal. Chem.*, 45(1973)712A.
- 73) BUSH, K.W. , HOWELL, N.G. e MORRISON, G.H. - *Anal. Chem.*, 46(1974)575.
- 74) WOLF, W.R., TAYLOR, M.L., HOGHES, B.M., TIERNAN, T.O. e SIEVERS, R.E. - *Anal. Chem.*, 44(1972)616.
- 75) EVANS, J.B. e WILLARD, J.E. - *J. Am. Chem. Soc.*, 78(1956)2908.
- 76) FRIEDMAN, W.W. e LIBBY, W.F. - *J. Chem. Phys.*, 17(1949)647.
- 77) FOX, M.S. e LIBBY, W.F. - *J. Chem. Phys.*, 20(1952)487.
- 78) CHIEN, J.C.W. e WILLARD, J.E. - *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1957)4872.
- 79) BANCROFT, G.M., REICHERT, C., WESTMORE, J.W. e GESSER, H.D. - *Inorg. Chem.*, 8(1969)474.
- 80) TADMOR, J. - *Bull. Res. Council Israel*, 11A(2), 144(1962).
- 81) LACEY, M.L. e SHANNON, J.S. - *Org. Mass Spect.*, 6(1972)931.
- 82) KAWAGUCHI, H. , SAKAMOTO, T. e MIZUIKE, A. - *Talanta*, 20(1973)321.
- 83) HILL, R.D. e GESSER, H. - *J. Gas Chromatog.*, 1(1963)11.

- 84) ALBERT, D.K. - *Anal. Chem.*, 36(1964)2034.
- 85) SCRIBNER, W. G., TREAT, W.J., WIESS, J.D. e MOSHIER, R.W. - *Anal. Chem.*, 37(1965)1136.
- 86) MOSHIER, R.W. e SCHWARBERG, J.E. - *Talanta*, 13(1966)445.
- 87) MOSHIER, R.W. e SIEVERS, R.E. - "Gas Chromatography of Metal Chelates". Pergamon Press, Oxford, 1965 - p.81.
- 88) BELCHER, R., JENKINS, C.R., STEPHEN, W.I. e UDEN, P.C. - *Talanta*, 17(1970)455.
- 89) MOSHIER, R.W. e SIEVERS, R.E. - "Gas Chromatography of Metal Chelates". Pergamon Press, Oxford, 1965 - p.76.
- 90) BRANDT, W.W. e HEVERAN, J.E. - 142<sup>nd</sup> Meeting ACS, Atlantic City, Sept. 1962.
- 91) STARY, J. - "The Solvent Extraction of Metal Chelates" - Pergamon Press, N.Y. 1964.
- 92) MCKAVENEY, J.P. e FREISER, H. - *Anal. Chem.*, 30(1958)1965.
- 93) SCHULTZ, B.G. e LARSEN, E. M. - *J. Am. Chem. Soc.*, 71(1949)3250.
- 94) TAYLOR, M.L. - "Newer Trace Elements in Nutrition". Marcel Decker, N.Y. 1971, p.383.
- 95) TADMOR, J. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23(1961)158.
- 96) WIERNIK, M. e BACCAN, N. - "Comparison Between Permanent and Transient Dilutions for Calibration in Analytical Chemistry". Enviado para "Analytical Chemistry" para sua publicação.
- 97) BERG, E.W. e TRUEMPER, J.T. - *J. Phys. Chem.*, 60(1960)487.
- 98) YOUNG, R.C. - *Inorg. Synth. Vol. II* (1957)130
- 99) FAY, R.C. e PIPPER, T.S. - *J. Am. Chem. Soc.*, 85(1963)500.
- 100) NAKAMOTO, K. - "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Wiley- Interscience, N.Y. 1970.
- 101) NAKAMOTO, K., MARIMOTO, M. e MARTELL, A.E. - *J. Phys. Chem.*, 66(1962)346.
- 102) MORRIS, M.L., MOSHIER, R.W. e SIEVERS, R.E. - *Inorg. Chem.*, 2(1963)411.
- 103) UTSUNOMIYA, K. - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44(1971)2688.