

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁTIOS POR ELETROFORESE CAPILAR: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

Alessandra V. Jager e Marina F. M. Tavares

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo - SP

Recebido em 19/4/00; aceito em 16/10/00

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CATIONS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS: FUNDAMENTS AND APPLICATIONS. In this work, the analysis of cations by capillary electrophoresis is reviewed from the theoretical and practical point of view. Separation mechanisms and detection modes are discussed and illustrated. A thorough compilation of the literature over the last ten years, regarding applications of the technique to the analysis of cations in real matrices, is presented.

Keywords: inorganic cations; capillary electrophoresis.

INTRODUÇÃO

A eletroforese capilar é uma técnica instrumental de análise que utiliza essencialmente um capilar de sílica fundida, preenchido com uma solução de eletrólito. As extremidades do capilar estão imersas em reservatórios contendo eletrólito, aonde também estão colocados dois eletrodos de platina, conectados a uma fonte de alta tensão, para a aplicação da diferença de potencial. Um sistema de detecção e um dispositivo que permita a introdução da amostra no capilar também são necessários^{1,2}.

O interesse crescente pela técnica nos últimos anos promoveu o desenvolvimento de instrumentos comerciais dotados de sistemas sofisticados de injeção de amostra, detecção em linha e aquisição de dados, que tornam a técnica atraente para a utilização em análises de rotina.

A principal vantagem da eletroforese capilar em relação às outras técnicas de separação é a maior eficiência e resolução obtidas em um tempo menor de análise e com a utilização de volumes pequenos da amostra (1 – 10 nL por injeção) e do eletrólito de trabalho (10 – 100 mL diários).

Nesta técnica os compostos são separados com base na diferença entre as mobilidades iônicas, que estão relacionadas com a razão carga-massa, e a fatores estruturais. A mobilidade iônica pode ser calculada a partir de medidas de tempo de migração para o analito de interesse, além de outros parâmetros instrumentais, ou através dos valores de condutância equivalente, conforme as equações 1 e 2, respectivamente:

$$\mu_i = \frac{L_{\text{det}} L_{\text{tot}}}{V t_i} - \mu_{\text{osm}} \quad (1)$$

$$\mu_i = \frac{\lambda_{\text{equiv}}}{F} \quad (2)$$

onde μ_i é a mobilidade iônica, L_{det} é a distância da extremidade de injeção até a posição aonde está localizado o detector no capilar, L_{tot} é o comprimento total do capilar, V é a diferença de potencial aplicada, t_i é o tempo de migração do analito, μ_{osm} é a mobilidade do fluxo eletrosmótico, λ_{equiv} é a condutância equivalente da espécie iônica e F é a constante de Faraday.

A mobilidade iônica é uma propriedade do soluto e está relacionada com a velocidade iônica e velocidade aparente pelas equações 3 e 4, respectivamente:

$$v_i = \mu_i \frac{V}{L_{\text{tot}}} \quad (3)$$

$$v_{\text{ap}} = (\mu_i + \mu_{\text{osm}}) \frac{V}{L_{\text{tot}}} \quad (4)$$

A mobilidade do fluxo eletrosmótico é constante e depende das propriedades da solução como a constante dielétrica e viscosidade¹. A velocidade do fluxo eletrosmótico é expressa pela equação 5:

$$v_{\text{osm}} = \mu_{\text{osm}} \frac{V}{L_{\text{tot}}} \quad (5)$$

MECANISMOS DE SEPARAÇÃO

Entre todas as possíveis aplicações da eletroforese capilar, a análise de cátions metálicos talvez tenha sido a que mais demorou para ser desenvolvida. A dificuldade inicial encontrada na otimização da separação de vários cátions metálicos é causada, em parte, por que estes apresentam valores de condutância equivalente similares, e conseqüentemente mobilidades iônicas próximas, inviabilizando a separação. A semelhança pronunciada dos valores de condutância equivalente, entre os metais de transição e transição interna, faz com que este grupo de cátions seja um dos mais difíceis de se obter uma separação satisfatória^{2,3}.

AGENTES COMPLEXANTES

Na grande maioria dos casos, a separação de cátions metálicos, baseada apenas na diferença de mobilidade em solução aquosa, é inviável, sendo necessário o uso de um agente complexante adequado, capaz de modificar a mobilidade de um ou mais cátions em estudo e, desta forma promover a resolução completa dos picos. Algumas vezes, a variedade de cátions da amostra requer o uso de mais de um agente complexante.

A modificação da mobilidade do cátion através da adição de um complexante ocorre pela formação de um complexo metálico de tamanho e carga diferentes da do cátion livre e, portanto, de mobilidade distinta. O cátion livre e o complexo formado estão em equilíbrio (equação 6); se o equilíbrio é atingido rapidamente, a espécie livre e a complexada não podem ser separadas, e o eletroferograma daquele sistema metálico apresentará um pico único, relativo às duas espécies em solução.



onde M é o cátion metálico, L é o agente complexante e n é o número de ligantes do complexo; as cargas foram omitidas para simplificação da notação.

A constante de formação do complexo influencia diretamente a variação da mobilidade do cátion. Uma vez que a maioria dos ligantes são ânions derivados de ácidos fracos, a concentração do agente complexante e o pH também alteram a mobilidade, e quando estes fatores são otimizados em conjunto, é possível efetuar a análise de até 27 cátions, simultaneamente, em poucos minutos^{4,5}.

A reação de complexação pode ser feita com a adição do reagente complexante à amostra e posterior injeção, ou o agente complexante pode ser adicionado diretamente na solução de eletrólito; quando isto acontece, é geralmente chamado de aditivo.

Entre os agentes complexantes mais utilizados estão os éteres coroa de 18 átomos e os ácidos carboxílicos, α -hidroxi-isobutírico (HIBA) e láctico. O éter coroa forma compostos de inserção, ou seja, a estabilidade do complexo formado depende da compatibilidade entre a cavidade da molécula e o raio iônico do cátion⁶. O exemplo de maior utilidade do éter coroa é a separação de potássio e amônio, que co-migram na ausência do reagente⁷.

A derivatização da amostra antes da injeção em um sistema de eletroforese capilar é útil nos casos em que a reação de complexação é lenta, ou para cátions que formam hidróxidos na faixa de pH geralmente usada nas soluções de eletrólito (pH 4 – 11). Na Figura 1, a separação de complexos metálicos do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), preparados antes da injeção da amostra, é demonstrada⁸. Outros exemplos de complexação anterior à injeção, de grande importância na avaliação toxicológica ambiental, são a determinação simultânea de Cr (III) e Cr (VI) e a especiação de alumínio, ilustradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente^{9,10}.

Por outro lado, para os cátions que não apresentam as restrições citadas anteriormente (reação lenta e hidrólise), a incorporação do complexante ao eletrólito é adotada, pois elimina a manipulação da amostra, contribuindo para a rapidez da análise. A Figura 4 apresenta a separação de cátions alcalinos, alcalino terrosos, de transição e transição interna, utilizando um eletrólito contendo o agente complexante HIBA.

Modificadores orgânicos

Outros aditivos comumente utilizados na eletroforese capilar são os solventes orgânicos, como metanol ou acetonitrila, com o objetivo de melhorar a solubilidade do analito, controlar o fluxo eletrosmótico e proporcionar melhora na seletividade. Na análise de cátions, o uso de solventes orgânicos promove a modificação da solvatação e da interação iônica, o que ocasiona mudanças de mobilidade e, portanto, na migração relativa dos cátions, podendo ser utilizados como mais um aliado na otimização da separação^{6,11,12}. Surfactantes não-iônicos também podem ser úteis na otimização da resolução, pois estes reduzem o fluxo eletrosmótico, como é o caso do reagente Triton X-100, usado no eletrólito da análise da Figura 4⁵.

Outros fatores que afetam a otimização

Além do uso de aditivos, outros parâmetros devem ser avaliados com cuidado, tais como o tempo e o tipo de injeção utilizado (hidrodinâmica ou electrocinética). A injeção de volumes grandes de amostra causa alargamento de bandas e deve ser evitada. A injeção electrocinética, por privilegiar a injeção de íons de maior mobilidade, pode ser uma boa escolha quando se visa um aumento de sensibilidade para tais analitos.

A mobilidade do cátion do eletrólito selecionado deve ser semelhante à do cátion da amostra, caso contrário, o resultado são picos assimétricos¹³. Os inconvenientes causados por picos assimétricos são: dificuldades na separação, identificação e quantificação do analito.

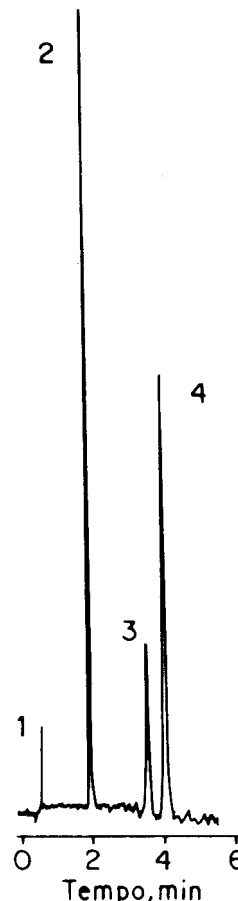


Figura 1. Análise de complexos metálicos aniônicos formados em reação anterior à injeção. Eletrólito: 0,05 mol/L tampão acetato, 0,5 mmol/L brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB), pH 5,5; Capilar: sílica fundida, 46,5 cm x 50 mm; Injeção: 2s, 3,4 kPa; Voltagem: - 20 kV; Detecção direta: 225 nm. Identificação dos picos: (1) NO_3^- ; (2) $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$, EDTA (3) $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ (4) $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$; (ref. 8, adaptado).

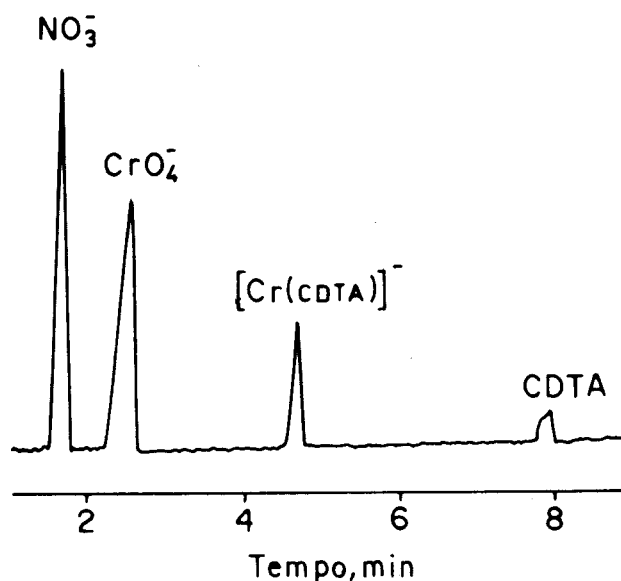


Figura 2. Determinação simultânea de Cr (III) e Cr (VI). Eletrólito: 10 mmol/L tampão formiato, pH 3,0; Capilar: sílica fundida, 50,0 cm x 75 mm; Voltagem: - 25 kV; Detecção direta: 214 nm; O pico do nitrato é resultante do sal de crômio (III) utilizado; CDTA (ácido 1,2 ciclohexanodiaminotetracético); (ref. 9, adaptado).

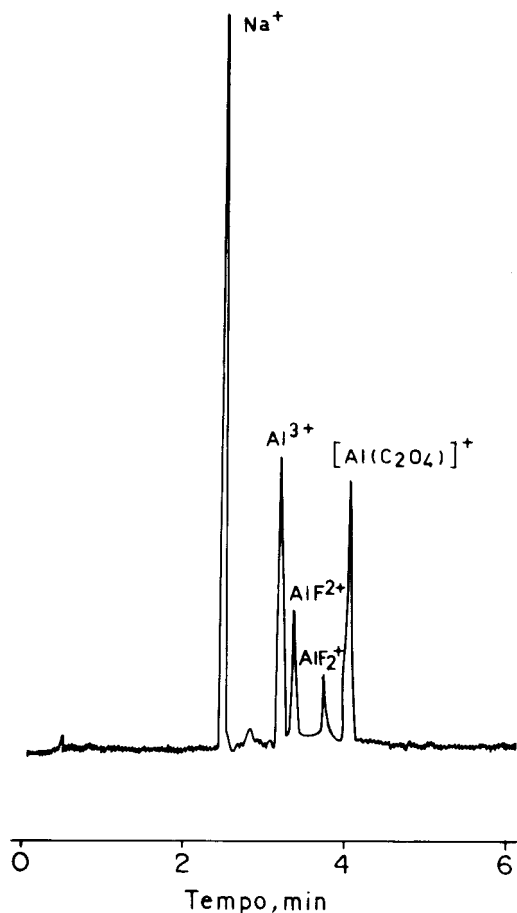


Figura 3. Especificação de alumínio após reação de complexação com fluoreto e oxalato. Eletrólito: 5 mmol/L imidazol, 1mol/L ácido sulfúrico, pH 3,5; Capilar: sílica fundida, 45,0 cm x 75 mm; Injeção: 10 s, 10 cm; Voltagem: 16 kV; Detecção indireta: 214 nm (a inversão da polaridade do detector permite a visualização de picos positivos); (ref. 10, adaptado).

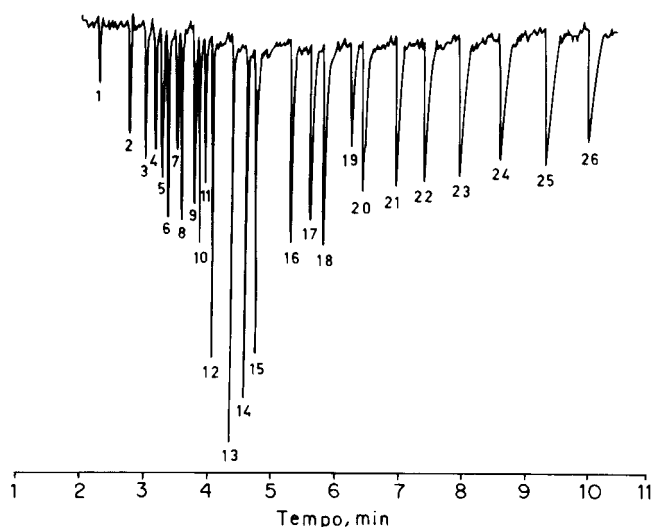


Figura 4. Análise de cátions metálicos e complexos catiônicos com uso de aditivos e detecção por absorção indireta. Eletrólito: 6,0 mmol/L N,N, dimetilbenzilamina (DBA), 4,2 mmol/L ácido α -hidroxiisobutírico, pH 5,0 ajustado com ácido acético e 0,2 mmol/L de Triton X-100; Capilar: sílica fundida, 60 cm x 75 mm; Injeção: 6 s, 9,8 cm; Voltagem: 30 kV; Detecção indireta: 214 nm. Identificação dos picos: (1) K^+ ; (2) Ba^{2+} ; (3) Ca^{2+} ; (4) Na^+ ; (5) Mg^{2+} ; (6) Mn^{2+} ; (7) Fe^{2+} ; (8) Co^{2+} ; (9) Ni^{2+} ; (10) Zn^{2+} ; (11) Li^+ ; (12) La^{3+} ; (13) Ce^{3+} ; (14) Pr^{3+} ; (15) Nd^{3+} ; (16) Sm^{3+} ; (17) Eu^{3+} ; (18) Gd^{3+} ; (19) Cu^{2+} ; (20) Tb^{3+} ; (21) Dy^{3+} ; (22) Ho^{3+} ; (23) Er^{3+} ; (24) Tm^{3+} ; Yb^{3+} ; (26) Lu^{3+} ; (ref. 5, adaptado).

Capilares revestidos internamente com compostos hidrofílicos, fornecidos pela Dionex, já foram testados como alternativas para melhorar a eficiência de separação de misturas de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição. O revestimento interno destes capilares diminui o fluxo eletroosmótico, permitindo a separação de cátions que co-migram em capilares de sílica fundida. A interação do analito com os grupos silanóis da parede do capilar causa o alargamento das bandas, e este efeito indesejável também é reduzido com o uso de capilares revestidos¹⁴.

Um problema comum no desenvolvimento de métodos de análise para amostras reais é a presença de um cátion em concentração muito elevada em comparação a outro cátion de interesse. O alargamento da banda do cátion em alta concentração pode diminuir significativamente a resolução e/ou visualização do cátion em menor concentração, sendo necessário estudos de otimização, buscando novos eletrólitos, por exemplo^{12,15}.

Escolha do modo de eletroforese

Neste ponto vale ressaltar a importância da escolha do modo de eletroforese capilar utilizado, em função da natureza do complexo formado. Se a reação de complexação resultar em uma espécie catiônica, utiliza-se o modo normal, com o pólo positivo na extremidade de injeção. A Figura 5A apresenta um esquema simplificado deste modo de análise, com a camada de cátions do tampão atraída pela superfície do capilar carregada negativamente. A direção da velocidade do fluxo eletroosmótico (v_{osm}), e da velocidade iônica (v_i) também estão representadas, assim como a velocidade aparente (v_{ap}), resultante da soma vetorial de v_{osm} e v_i ¹ (equação 4). Este modo de eletroforese foi utilizado nas análises das Figuras 3 e 4.

Se o complexo resultante for aniônico, apenas a inversão da polaridade da fonte de alta tensão aplicada, conhecida como análise no contra-fluxo, é suficiente em alguns casos. Este modo de eletroforese é adequado para os complexos aniônicos cuja velocidade eletroforética seja maior do que a velocidade do fluxo eletroosmótico, que neste caso está direcionado para o catodo. Se esta condição for satisfeita, a velocidade aparente resultante será em direção ao anodo, onde está localizado o detector, como demonstrado na figura 5B. A análise apresentada na Figura 2 foi realizada neste modo de separação.

Quando ocorre a formação de complexos aniônicos que não apresentam velocidade eletroforética suficiente para sobrepôr o fluxo eletroosmótico, devido à relação carga-massa pequena, por exemplo, pode ser necessário recorrer à análise de ânions com fluxo eletroosmótico e polaridade invertidos, apresentada na Figura 5C¹⁶. Um agente surfactante é adicionado ao eletrólito para que ocorra a inversão do fluxo eletroosmótico, como é o caso do TTAB, utilizado na análise dos complexos aniônicos de EDTA, apresentada na Figura 1.

Outra possibilidade é a formação de um complexo neutro, e o mecanismo de separação adequado é a cromatografia electrocinética micelar, ou electrocromatografia capilar¹⁷.

Assim, para a escolha adequada da configuração do sistema de eletroforese capilar é preciso um entendimento dos conceitos da técnica e das estratégias de otimização¹⁸.

Análise simultânea de cátions e ânions

A análise simultânea de cátions e ânions inorgânicos, em uma mesma amostra, é possível de ser implementada, utilizando equipamentos que permitem a injeção de amostra nas duas extremidades do capilar. Os cátions são injetados na extremidade anódica e os ânions na extremidade catódica. Com a aplicação da voltagem, cátions e ânions migram em direções opostas, atingindo o detector, posicionado aproximadamente no centro do capilar. A utilidade deste método de análise está na possibilidade de análise simultânea de dois grupos de compostos, cátions e ânions, que normalmente requerem duas configurações de equipamento independentes, em uma única corrida. A Figura 6 apresenta a análise simultânea de cátions e ânions^{19,20,21}.

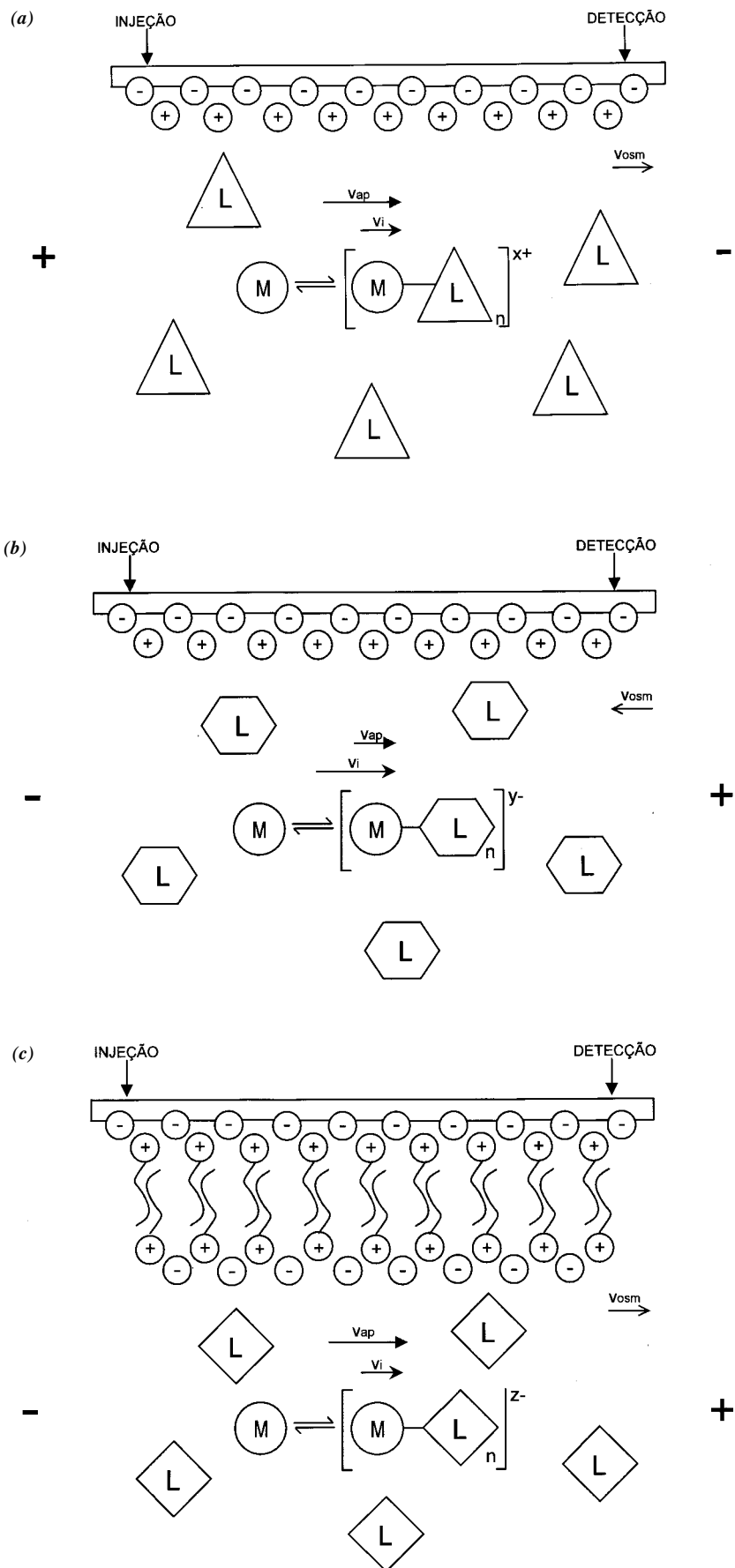


Figura 5. Esquema dos modos de eletroforese empregados na análise de complexos metálicos. (a) fluxo normal (b) contra-fluxo (c) fluxo invertido. (v_{osm}), velocidade do fluxo eletroosmótico; (v_i), velocidade iônica; (v_{ap}), velocidade aparente.

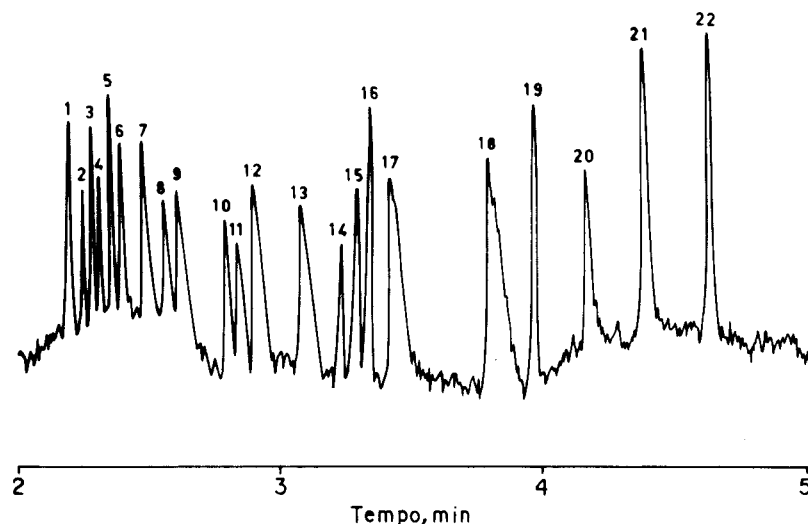


Figura 6. Análise simultânea de cátions e ânions. Eletrólito: 6,0 mmol/L 4-aminopiridina, 2,7 mmol/L ácido crômico, 30 mmol/L brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), pH 8,0; Capilar: sílica fundida, 50 cm x 50 mm; Injeção: 40 s, 10 cm; Voltagem: 20 kV; Detecção indireta: 262 nm. Identificação dos picos: (1) $S_2O_3^{2-}$; (2) Br^- ; (3) Cl^- ; (4) SO_4^{2-} ; (5) NO_2^- ; (6) NO_3^- ; (7) WO_4^{2-} ; (8) MoO_4^{2-} ; (9) citrato; (10) maleato; (11) fumarato; (12) F^- ; (13) HPO_4^{2-} ; (14) Cs^+ ; (15) K^+ ; (16) NH_4^+ ; (17) HCO_3^- ; (18) acetato; (19) Na^+ ; (20) Ca^{2+} ; (21) Mg^{2+} ; (22) Li^+ ; (ref.19, adaptado).

DETECÇÃO NA ANÁLISE DE CÁTIONS

Os métodos de detecção mais difundidos em eletroforese capilar são a absorção no UV/Vis e a fluorescência, isto porque a maioria dos compostos estudados apresentam absorção na região de 200 a 900 nm do espectro ou porque o uso de reagentes derivatizantes com propriedades fluorescentes ou de absorção no UV/Vis é relativamente simples de utilização.

A detecção por absorção direta é restrita aos cátions ou complexos metálicos que possuem absorbância no comprimento de onda disponível em muitos equipamentos comerciais (200-900 nm). A Figura 7 demonstra este modo de detecção aplicado a complexos metálicos de cianeto²².

Como a maioria dos cátions metálicos não apresenta absorção na região do espectro UV-Vis, o método de detecção mais explorado na literatura é a detecção indireta, já ilustrada na Figura 3. Neste modo, um cromóforo catiônico é utilizado como eletrólito, que gera um sinal de fundo elevado. Quando a banda do cátion, que não absorve, atinge o detector, ocorre uma queda no sinal, registrado como um pico negativo. Caso seja desejável, a inversão da polaridade do detector permite a visualização de picos positivos, como nos registros convencionais. Os reagentes mais utilizados na detecção indireta de cátions são as aminas protonadas, como imidazol, fenilamina, os reagentes UV Cat 1 e UV Cat 2, fornecidos pela Waters Corp., e soluções de cobre (II).

A detecção por fluorescência direta, na maioria dos casos, necessita da derivatização dos íons metálicos para produzir sinal detectável, como está ilustrado na Figura 8, onde o reagente fluorescente ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfônico (HQS) foi utilizado²³.

Da mesma maneira que na detecção indireta por absorção, a detecção indireta de fluorescência, utilizando-se um eletrólito com propriedades fluorescentes, como quinino e sulfato de cério (III), também pode ser utilizada²⁴.

A detecção por condutividade é um método sensível e universal de detecção, porém até o momento, o número de aplicações disponíveis na literatura não pode ser comparado aos citados anteriormente^{25,26}. Um equipamento com sistema de detecção por condutividade, Crystal 310 CE System, foi comercializado inicialmente em 1996, mas não está mais disponível. O princípio de detecção é baseado na diferença de

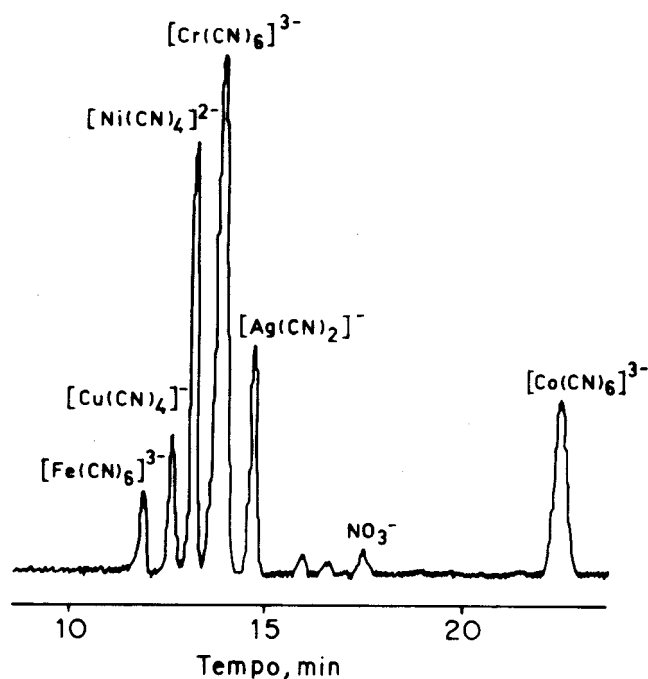


Figura 7. Análise de complexos metálicos com detecção por absorção direta. Eletrólito: 20 mmol/L tampão fosfato, 2 mmol/L cianeto de sódio, pH 9,4; Capilar: sílica fundida, 35 cm x 75 mm; Injeção: 5 s, 10 cm; Voltagem: 4 kV; Detecção direta: 214 nm; (ref. 22, adaptado).

condutividade entre o co-íon do eletrólito e os cátions da amostra. A detecção é feita através da medida de condutividade direta, quando se utiliza um eletrólito de baixa condutividade, conforme exemplificado na Figura 9, mas o modo de detecção indireta também pode ser utilizado²⁵.

Outros sistemas de detecção como ICP-MS (emissão atômica induzida por plasma acoplada à espectrometria de massas)^{27,28,29}, lentes térmicas³⁰, amperometria^{31,32}, PIXE (emissão de raios-X induzida por próton)³³ também têm sido aplicados na detecção de cátions por eletroforese capilar, mas ainda sem o destaque conquistado pelos métodos de detecção de absorbância indireta.

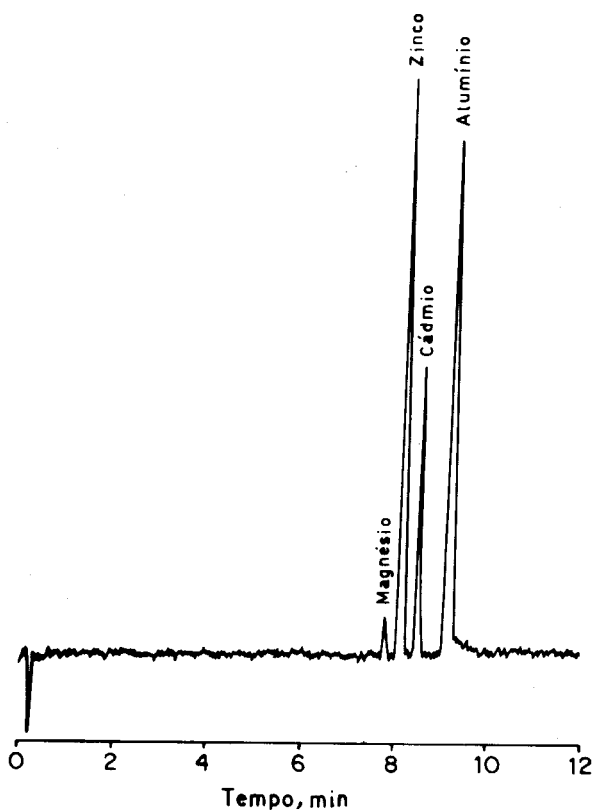


Figura 8. Análise de cátions metálicos com uso de reagente derivatizante e detecção por fluorescência direta. Eletrólito: 14 mmol/L formiato, pH 3,5; Reagente derivatizante: 28 mmol/L formiato, 4,2 mmol/L ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfônico (HQS), 20% dimetilformamida, pH 4,2; Capilar: sílica fundida, 78 cm x 75 mm; Injeção: 6 s, 40 mbar; Voltagem: 25 kV; Detecção: lâmpada de Hg-Xe, $\lambda_{excitação}$: 366,5 nm, $\lambda_{emissão}$: 500 nm; (ref. 23, adaptado).

Uma das maiores restrições para a aplicação da eletroforese capilar na análise de cátions metálicos em amostras reais é sua baixa sensibilidade quando comparada à cromatografia de troca iônica e aos métodos espectroscópicos de absorção atômica e ICP. Técnicas de pré-concentração para aumento de sensibilidade da análise de íons inorgânicos têm sido estudadas, como o *stacking* (por amplificação de campo e isotacoforético), que são realizadas no próprio capilar durante a análise³⁴.

Outras estratégias de enriquecimento do analito anterior à injeção, como o uso de dois capilares acoplados em seqüência, o primeiro no modo de isotacoforese e o segundo em eletroforese de zona, e de técnicas de extração, semelhantes às utilizadas em HPLC, são alternativas na melhora do limite de detecção³⁴.

A Tabela 1 mostra os limites de detecção típicos para cátions metálicos analisados em sistemas de detecção utilizados para eletroforese capilar. Estes dados são baseados nos valores médios publicados na literatura compilada neste artigo. Os limites de detecção alcançados para um mesmo modo de detecção apresentam grande variação, dependendo do cátion e da matriz analisada.

Tabela 1. Limites de detecção típicos para cátions metálicos nos sistemas de detecção utilizados em eletroforese capilar.

Modo de detecção mol/L	Limite de detecção
Absorção	
Direta	$10^{-6} - 10^{-7}$
Indireta	$10^{-6} - 10^{-7}$
Fluorescência	
Direta (Laser)	$10^{-6} - 10^{-7}$
Indireta	10^{-6}
Condutividade	$10^{-7} - 10^{-9}$
Amperometria	$10^{-6} - 10^{-7}$
ICP - MS	$10^{-8} - 10^{-10}$
Lentes térmicas	10^{-8}

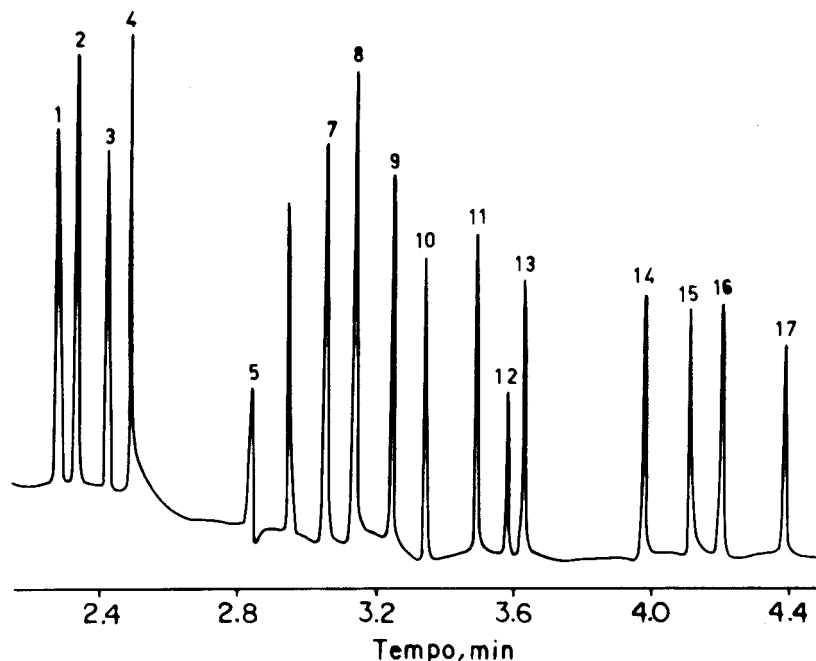


Figura 9. Análise de cátions com detecção por condutividade direta. Eletrólito: 30 mmol/L L-histidina(HIS)/ ácido 2-morpholinoetanosulfônico (MES), 2 mmol/L éter coroa (18-crown-6), pH 6,1; Capilar: sílica fundida, 60 cm x 50 mm; Injeção: 12 s, 25 mbar; Voltagem: 25 kV; Detecção: condutividade. Identificação dos picos: (1) Cs^+ ; (2) NH_4^+ ; (3) K^+ ; (4) etilenodiamina; (5) hidrazina; (6) Ca^{2+} ; (7) Na^+ ; (8) Mg^{2+} ; (9) etilenoamina; (10) tetrametilamônio; (11) Ba^{2+} ; (12) morfina; (13) Li^+ ; (14) benzilamina; (15) tetraetilamônio; (16) dietilaminoetanol; (17) trietanolamina; (ref.25, adaptado).

APLICAÇÕES

A eletroforese capilar de cátions metálicos tem sido foco de intensa pesquisa visando o desenvolvimento de métodos analíticos que possam ser aplicados na quantificação de um

grande número de metais em diferentes matrizes. A Tabela 2 tem como objetivo ilustrar esta variedade de aplicações e auxiliar aqueles que procuram a eletroforese capilar como técnica de análise para resolver problemas analíticos em amostras reais.

Tabela 2. Compilação de aplicações de análise de cátions por eletroforese capilar.

Matriz	Cátions analisados	Referência
Acamprosato de cálcio	Cálcio.	35
Aço	Crômio (VI), molibdênio (VI) e vanádio (V).	36
Aerossol atmosférico	Sódio, potássio, amônio, cálcio, magnésio, bário, manganês, cádmio, célio (I), rubídio (I), manganês, estrôncio e lítio.	37
Aerossol atmosférico	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	38
Água	Ferro (II).	30
Água	Sódio, potássio, amônio, cálcio, magnésio, ferro, manganês, alumínio, chumbo e cádmio.	39
Água	Ferro (III).	40
Água	Alumínio.	41
Água	Sódio, potássio, cálcio, magnésio e amônio.	42
Água	Sódio, potássio, lítio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, crômio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, prata, alumínio e chumbo.	43
Água	Sódio, potássio, amônio, magnésio, cálcio e lítio.	44
Água	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	45
Água	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel, zinco, ferro e manganês.	46
Água	Ferro (II) e ferro (III).	47
Água	Alumínio, cálcio, magnésio, zinco, e cádmio.	23
Água de abastecimento	Cobalto (II), zinco (II) e cádmio (II).	48
Água de abastecimento	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, bário, estrôncio, manganês, cádmio, ferro (II), cobalto, lítio, níquel, zinco e cobre (II).	49
Água de abastecimento	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	13
Água de abastecimento, água mineral e água de rio	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	50
Água de chuva	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	24
Água de chuva e Água de abastecimento	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	19
Água de esgoto	Antimônio (V).	27
Água de rio	Magnésio.	51
Água do mar	Cálcio e magnésio.	52
Água do mar	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	53 e 54
Água mineral	Bário e estrôncio.	15
Água mineral	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, lítio, amônio, estrôncio e bário.	55
Água mineral	Magnésio, cálcio, cobre, chumbo e zinco.	56
Água mineral	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, bário e lítio.	57
Água potável	Arsênio (III).	29
Água potável	Sódio, cálcio, magnésio, bário, lítio, estrôncio, potássio e amônio.	58
Água subterrânea	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	59
Água superficial e água de poço	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	60
Água tratada osmoticamente	Sódio, potássio, amônio, cálcio, magnésio, estrôncio, lítio e bário.	61
Amostras sólidas de carbonato de cálcio	Magnésio.	51
Banhos de galvanoplastia e efluente	Cobalto (III), bismuto (III), ferro (III), crômio (III), vanádio (IV), chumbo (II), mercúrio (II), cobalto (II), cobre (II) e níquel (II).	62
Banhos de galvanoplastia	Crômio (III) e crômio (VI).	9
Banhos de niquelação	Sódio, amônio e níquel.	63

Cont. Tabela 2.

Matriz	Cátions analisados	Referência
Caldo de fermentação	Lítio, potássio, magnésio, bário, zinco, chumbo, lantânio, samário, európio e disprósio.	64
Catalisadores	Platina (IV) e paládio (II).	65
Células	Potássio, amônio, cálcio, magnésio e céσιο.	66
Células endoteliais do fígado e hepatócitos	Sódio.	67
Chá	Sódio, potássio, cálcio, magnésio e manganês.	68
Chá chinês	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês, amônio, lítio, estrôncio, bário, níquel, zinco, cobre e crômio (III).	6
Cloretos de terras raras	Lantânio, cério, praseodímeo, neodímeo, samário e térbio.	69
Cristalino	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	70
Efluente de curtume	Crômio (III), ferro (III), cobre (II) e chumbo (II).	8
Efluente de fábrica de papel	Sódio e potássio.	71
Efluente industrial (Processamento de carne)	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	72
Emissão veicular	Sódio, potássio, amônio, magnésio e cálcio.	73
Eritrócito	Sódio e potássio.	74
Explosivos e resíduos de explosivos	Sódio, potássio, amônio e cálcio.	75
Extrato aquoso de solo	Platina.	28
Extrato aquoso de solo	Lítio, potássio, magnésio, bário, zinco, chumbo, lantânio, samário, európio e disprósio.	64
Farinha de trigo	Cálcio e magnésio.	76
Fertilizante	Tório e urânio.	77
Fluído da superfície do pulmão de humanos	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	78
Fluído da superfície do pulmão de ratos	Sódio, potássio e cálcio e magnésio.	79
Forragem para alimentar gado	Potássio, amônio, cálcio e magnésio.	80
Gotas de chuva	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio e zinco.	81 e 82
Heroína	Sódio, potássio, magnésio, amônio, cálcio e magnésio.	83
Humor vítreo	Potássio.	84
Inclusões de fluído aquoso em quartzo	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	85
Lágrimas	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	86
Lama	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	19
Leite	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	19 e 87
Leite	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel, zinco, ferro e manganês.	46
Liga de alumínio	Ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II).	88
Maçã	Sódio, potássio, cálcio, magnésio e amônio.	42
Maionese	Ferro (III).	89
Material particulado atmosférico	Sódio, potássio, amônio, cálcio, magnésio e zinco.	90
Minérios	Ouro (I) e prata (I).	91
Neve	Tálio (I), chumbo (II), zinco (II), níquel (II), cobalto (II), cádmio (II), mercúrio (II) e cobre (II).	32
Pão	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	92
Peróxido de hidrogênio utilizado na fabricação de semicondutores	Sódio, potássio, amônio, cálcio, manganês, magnésio, níquel, zinco.	93
Plasma humano	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	87
Plasma humano	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel, zinco, ferro e manganês.	46
Produtos de corrosão de ligas de alumínio	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e manganês.	94
Produtos de corrosão de ligas de alumínio e aeronaves antigas	Alumínio, magnésio e cobre.	95

Cont. Tabela 2.

Matriz	Cátions analisados	Referência
Produtos de corrosão em ligas de alumínio	Sódio, magnésio, alumínio e zinco.	96
Produtos de silicone utilizados em aplicações eletrônicas	Sódio e potássio.	97
Produtos farmacêuticos	Crômio (III) e crômio (VI).	9
Produtos farmacêuticos	Cobre, zinco e cádmio.	33
Refrigerante	Sódio, potássio, amônio e cálcio.	24
Resíduos de explosivos	Sódio e amônio.	98
Saliva	Sódio, potássio, amônio e cálcio.	25
Sedimento	Mercúrio (II).	31
Solo	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio, rubídio, célio, lítio, bário e estrôncio.	11
Solo	Cálcio, magnésio, e alumínio.	99
Soro humano	Ferro.	100
Soro humano	Sódio, potássio, amônio, cálcio e magnésio.	101
Soro humano	Alumínio.	102
Soro humano	Lítio, sódio, potássio e cálcio.	103
Soro humano	Ferro (II).	104
Suco de laranja	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	13
Suco de laranja e maçã	Sódio, potássio, cálcio e magnésio.	105
Urina	Sódio, potássio, cálcio, magnésio e amônio.	42
Urina	Sódio, potássio, cálcio, magnésio, níquel, zinco, ferro e manganês.	46
Urina	Magnésio.	51
Urina	Sódio, potássio, amônio, cálcio, magnésio, lítio e bário.	106
Vegetais	Cálcio.	107
Vitamina pré-natal	Cálcio, ferro e zinco.	108

CONCLUSÃO

A eletroforese capilar é adequada para a análise de cátions metálicos em amostras reais, como foi demonstrado nas aplicações disponíveis na tabela 2. A possibilidade de estudos de especiação e análise simultânea de cátions e ânions categorizam a eletroforese capilar como uma técnica complementar às já existentes.

A adequação da análise de cátions metálicos por eletroforese capilar a diversas matrizes depende, na maioria dos casos, da seleção adequada de reagentes complexantes para os analitos em estudo. A escolha do modo de detecção e eletroforese devem ser selecionados com critério, pois podem ser decisivos na implementação do método analítico.

AGRADECIMENTOS

A.V.J. agradece à FAPESP pela bolsa de estudos recebida (Processo 97/14217-7) e M.F.M.T agradece ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- Tavares, M. F. M.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 173.
- Tavares, M. F. M.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 493.
- Timerbaev, A. R.; *J. Cap. Elec.* **1995**, *2*, 14.
- Shi, Y.; Fritz, J. S.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 473.
- Chen, M.; Cassidy, R. M.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 425.
- Yang, Q.; Smeyers-Verbeke, J.; Wu, W.; Khots, M.S.; Massart, D. L.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *688*, 339.
- Francois, C.; Morin, Ph.; Dreux, M.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *706*, 535.
- Baraj, B.; Martínez, M.; Sastre, A.; Aguilar, M.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *695*, 103.
- Timerbaev, A. R.; Semenova, O. P.; Buchberger, W.; Bonn, G. K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 414.
- Wu, N.; Horvath, W. J.; Sun, P.; Huie, C. W.; *J. Chromatogr.* **1993**, *635*, 307.
- Salimi-Moosavi, H.; Cassidy, R. M.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *749*, 279-286.
- Shi, Y.; Fritz, J. S.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *671*, 429.
- Weston, A.; Brown, P. R.; Heckenberg, A. L.; Jandik, P.; Jones, W. R.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 249.
- Burt, H.; Lewis, D. M.; Tapley, K. N.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *736*, 265.
- Macka, M.; Paull, B.; Andersson, P.; Haddad, P. R.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *767*, 303.
- Colombara, R.; Tavares, M. F. M.; Massaro, S.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 512.
- Harvey, S. D.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *736*, 333.
- Colombara, R.; Tavares M. F. M.; Massaro, S.; Rubim, J. C.; *J. Cap. Elec.* **1996**, *3*, 147.
- Kuban, P.; Karlberg, B.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 360.
- Padarauskas, A.; Olsauskaite, V.; Schwedt, G.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *800*, 369.
- Raguenes, C.; Xiong, X.; Lee, H. K.; Li, S. F. Y.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1999**, *22*, 2353.
- Buchberger, W.; Semenova, O. P.; Timerbaev, A. R.; *J. High Res. Chrom.* **1993**, *16*, 153.
- Zhu, R.; Kok, W.T.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *371*, 269.
- Bächmann, K.; Baden, J.; Haumann, I.; *J. Chromatogr. A* **1992**, *626*, 259.
- Haber, C.; Jones, W. R.; Soglia, J.; Surve, M. A.; Mcglynn, M.; Caplan, A.; Reineck, J. R.; Krstanovic, C.; *J. Cap. Elec.* **1996**, *3*, 1.
- Silva, J. A. F.; Lago, C. L.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4339.

27. Michalke, B.; Schramel, P.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *834*, 341.
28. Lustig, S.; Michalke, B.; Beck, W.; Schramel, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *360*, 18.
29. Magnuson, M. L.; Creed, J. T.; Brockhoff, C. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 689.
30. Seidel, B. S.; Faubel, W.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *360*, 795.
31. Lai, E. P. C.; Zhang, W.; Trier, X.; Georgi, A.; Kowalski, S.; Kennedy, S.; MdMuslim, T.; Dabek-Zlotorzynska, E.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *364*, 63.
32. Wen, J.; Cassidy, R. M.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1047.
33. Witttrisch, H.; Conradi, S.; Rohde, E.; Vogt, J.; Vogt, C.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *781*, 407.
34. Timerbaev, A. R.; Buchberger, W.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *834*, 117.
35. Fabre, H.; Blanchin, M. D.; Julien, E.; Segonds, C.; Mandrou, B.; Bosc, N.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *772*, 265.
36. Jia, L.; Zhang, H.; Hu, Z.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1996**, *19*, 565.
37. Dabek-Zlotorzynska, E.; Dlouhy, J. F.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *706*, 527.
38. Krivácsy, Z.; Molnár, A.; Tarjányi, E.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Hlavay, J.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *781*, 223.
39. Arce, L.; Ríos, A.; Valcárcel, M.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *791*, 279.
40. Blatný, P.; Kvasnicka, F.; Kenndler, E.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *757*, 297.
41. He, H.; Lee, H.; Li, S. F. Y.; Hsieh, A.; Chi, H.; Siow, K.; *J. Chromatogr. Sci.* **1997**, *35*, 333.
42. Kaniánsky, D.; Zelenský, I.; Valásková, I.; Marák, J.; Zelenská, V.; *J. Chromatogr.* **1990**, *502*, 143.
43. Lee, Y.-H.; Lin, T.-I.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *675*, 227.
44. Orta, D.; Mudgett, P. D.; Ding, L.; Drybred, M.; Schultz, J. R.; Sauer, R. L. *J. Chromatogr. A* **1998**, *804*, 295.
45. Pantsar-Kallio, M.; Manninen, P. K. G.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *314*, 67.
46. Paz, E.; Rabanal, B.; Negro, A.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1998**, *21*, 2589.
47. Pozdniakova, S.; Padaruskas, A.; Schwedt, G.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *351*, 41.
48. Timerbaev, A. R.; Buchberger, W.; Semenova, O.P.; Bonn, G.K.; *J. Chromatogr.* **1993**, *630*, 379.
49. Quang, C.; Khaledi, M. G.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *659*, 459.
50. Padaruskas, A.; Olsauskaite, V.; Paliulionyte, V.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *829*, 359.
51. Wang, T.; Li, S.F.Y.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *707*, 343.
52. Fukushima, K.; Hiiro, K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *356*, 159.
53. Tangen, A.; Lund, W.; Frederiksen, R. B.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *767*, 311.
54. Wang, T. L.; Lee, H. K.; Li, S. F. Y.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1998**, *21*, 2485.
55. Havel, J.; Janos, P.; Jandik, P.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 127.
56. Kobayashi, J.; Shirao, M.; Nakazawa, H.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1998**, *21*, 1445.
57. Morin, P.; Francois, C.; Dreux, M.; *J. Liq. Chromatogr.* **1994**, *17*, 3869.
58. Riviello, J. M.; Harrold, M. P.; *J. Chromatogr. A* **1993**, *652*, 385.
59. Hiiisa, T.; Sirén, H.; Kotiaho, T.; Snellman, M.; Hautojärvi, A. *J. Chromatogr. A* **1999**, *853*, 403.
60. Vacík, J.; Muselasová, I.; *J. Chromatogr.* **1985**, *320*, 199.
61. Farré, J.; Borrul, F.; Calull, M.; *Chromatographia* **1997**, *44*, 235.
62. Padaruskas, A.; Schwedt, G.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *773*, 351.
63. Oehrle, S. A.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *739*, 413.
64. Stathakis, C.; Cassidy, R. M.; *Analyst* **1996**, *121*, 839.
65. Baraj, B.; Sastre, A.; Martínez, M.; Spahiu, K.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *319*, 191.
66. Bazzanella, A.; Lochmann, H.; Tomos, A. D.; Bächmann, K.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *809*, 231.
67. Gizewski, E. R.; Rauen, U.; Kirsch, M.; Reuters, I.; Diederichs, H.; Groot, H.; *Biochem. J.* **1997**, *322*, 693.
68. Yang, Q.; Hartmann, C.; Smeyers-Verbeke, J.; Massart, D. L.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *717*, 415.
69. Yang, Y.; Kang, J.; You, J.; Ou, Q.; *Anal. Lett.* **1998**, *31*, 1955.
70. Shi, H.; Zhang, R.; Chandrasekher, G.; Ma, Y.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *680*, 653.
71. Salomon, D. R.; Romano, J.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 219.
72. Oehrle, S. A.; Blanchard, R. D.; Stumpf, C. L.; Wulfeck, D. L.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *680*, 645.
73. Colombara, R.; Massaro, S.; Tavares, M. F. M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *688*, 171.
74. Li, Q.; Yeung, E. S.; *J. Cap. Elec.* **1994**, *1*, 55.
75. Doyle, J. M.; McCord, B. R.; *J. Chromatogr. B* **1998**, *714*, 105.
76. Kajiwara, H.; Sato, A.; Kaneko, S.; *Biosci. Biotech. Biochem.* **1993**, *57*, 1010.
77. Al-Shavi, A. W.; Dahl, R.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *706*, 175.
78. Govindajuru, K.; Cowley, E. A.; Eidelman, D. H.; Lloyd, D. K.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2793.
79. Transfiguración, J. C.; Dolman, C.; Eidelman, D. H.; Lloyd, D. K.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2937.
80. Blatny, P.; Kvasnicka, F.; Loucka, R.; Safavora, H.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3554.
81. Tenberken, B.; Bächmann, K.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *755*, 121.
82. Tenberken, B.; Ebert, P.; Hartmann, M.; Kibler, M.; Mainka, A.; Prokop, T.; Röder, A.; Bächmann, K.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *745*, 209.
83. Lurie, I. S.; *J. Cap. Elec.* **1996**, *3*, 237.
84. Tagliaro, F.; Manetto, G.; Cittadini, F.; Marchetti, D.; Bortolotti, F.; Maigo, M.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *733*, 273.
85. Frimmel, H. E.; Hallbauer, D. K.; Gartz, V. H.; *Miner. Petrol.* **1999**, *66*, 55.
86. Chadwick, R. R.; Hsieh, J. C.; Resham, K. S.; Nelson, R. B.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *671*, 403.
87. Kuban, P.; Oldhoff, O.; Karlberg, B.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *857*, 321.
88. Yokoyama, T.; Akamatsu, T.; Ohji, K.; Zenki, M.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *364*, 75.
89. Kvasnicka, F.; Míková, K.; *J. Food Comp. Anal.* **1996**, *9*, 231.
90. Fung, Y. -S.; Lau, K. -M.; Tung, H. -S.; *Talanta* **1998**, *45*, 619.
91. Aguilar, M.; Farran, A.; Martínez, M.; *J. Chromatogr.* **1993**, *635*, 127.
92. Morawski, J.; Alden, P.; Sims, A.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 359.
93. Carpio, R.; Jandik, P.; Fallon, E.; *J. Chromatogr. A* **1993**, *657*, 185.
94. Kelly, R. G.; Yuan, J.; Weyant, C. M.; Lewis, K. S.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *834*, 433.
95. Lewis, K. S.; Yuan, J.; Kelly, R. G.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *850*, 375.
96. Cooper, K. R.; Kelly, R. G.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *850*, 381.
97. Verhelst, V.; Mollie, J. P.; Campeol, F.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *770*, 337.
98. Kishi, T.; Nakamura, J.; Arai, H.; *Electrophoresis* **1998**, *19*, 3.
99. Gottlein, A.; Heim, A.; Mattzner, E.; *Plant Soil* **1999**, *211*, 41.

100. Che, P.; Xu, J.; Shi, H.; Ma, Y.; *J. Chromatogr. B* **1995**, *669*, 45.
101. Lin, T.; Chen, Y.; Lee, Y.; Kao, J.; *Clin. Chem.* **1995**, *41*, S157.
102. Takatsu, A.; Eyama, S.; Uchiumi, A.; *Chromatographia* **1995**, *40*, 125.
103. Valásková, I.; Balázová, J.; Havránek, E.; *J. Chromatogr. B* **1995**, *674*, 310.
104. Xu, J.; Che, P.; Ma, Y.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *749*, 287.
105. Yang, Q.; Jimidar, M.; Hamoir, T. P.; Smeyers-Verbeke, J.; Massart, D. L.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *673*, 275.
106. Xu, X.; Kok, W. T.; Kraak, J. C., Poppe, H.; *J. Chromatogr. B* **1994**, *661*, 35.
107. Fukushi, K.; Takeda, S.; Wakida, S.; Higashi, K.; Hihiro, K.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *759*, 211.
108. Swartz, M. E.; *J. Chromatogr.* 1993, *640*, 441.