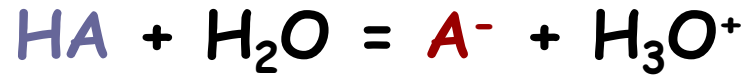


**Como podemos maximizar a
diferença de velocidade
eletroforética (mobilidade) em CE?**

É possível prever a migração em CE?



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[A^-] + [HA]}$$

$$\alpha_{A^-} + \alpha_{HA} = 1$$

$$(\mu_{\text{eff}})_i = \sum \alpha_j \mu_j$$

Desde que se conheça os valores de pKa e mobilidade iônica

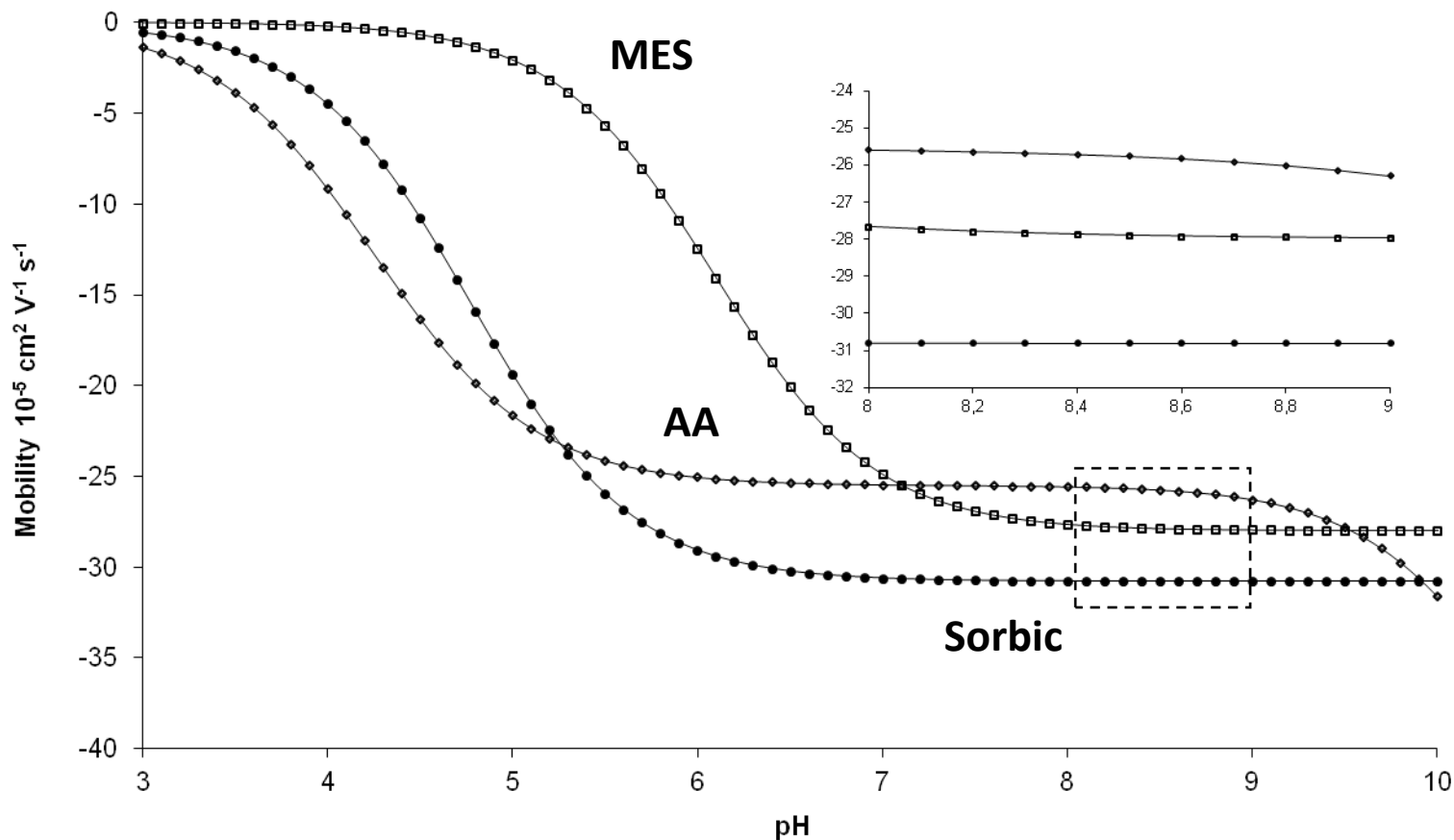
$$(\mu_{\text{eff}})_{\text{ácido}} = \alpha_{\text{A}^-} \mu_{\text{A}^-} + \alpha_{\text{HA}} \mu_{\text{HA}}$$

$$\mu_{\text{HA}} = 0, \text{ espécie neutra}$$

$$(\mu_{\text{eff}})_{\text{ácido}} = \alpha_{\text{A}^-} \mu_{\text{A}^-}$$

$$(\mu_{\text{eff}})_{\text{ácido}} = \alpha_{\text{A}^-} \mu_{\text{A}^-} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} \mu_{\text{A}^-}$$

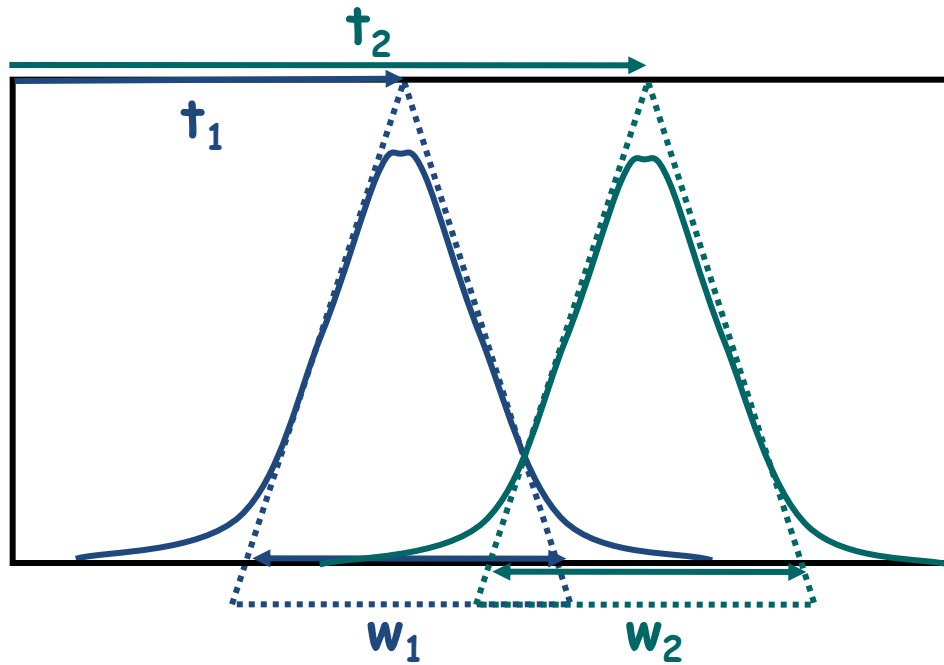
**Conhecendo-se valores de pKa e
mobilidade μ pode-se otimizar
separações em CE construindo-se
curvas de mobilidade efetiva x pH**



Pode-se maximizar as diferenças de velocidade eletroforética, porém qual a causa do alargamento dos picos?

Lembrando que uma boa análise cromatográfica apresenta uma boa resolução, alta eficiência e um curto tempo de análise.

RESOLUÇÃO



definição:

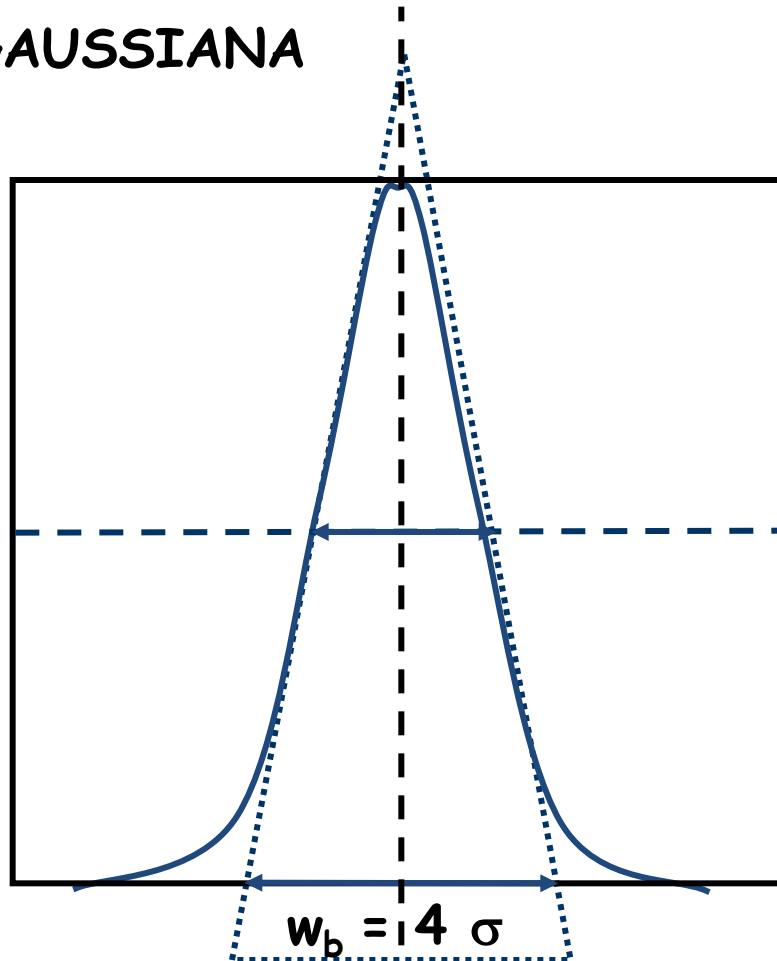
$$R_s = 2 \frac{(t_2 - t_1)}{w_{b1} + w_{b2}}$$

$$= 1,18 \frac{(t_2 - t_1)}{w_{h1} + w_{h2}}$$

EFICIÊNCIA DA COLUNA

largura da banda

GAUSSIANA



NÚMERO DE PRATOS

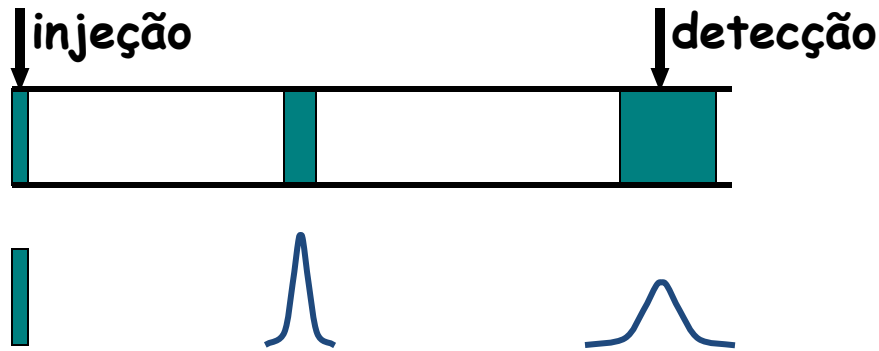
$$N = 16 \left[\frac{t}{w_b} \right]^2$$

ALTURA EQUIVALENTE A UM PRATO

$$H = \frac{\sigma^2}{L}$$

$$N = L/H$$

Alargamento



DIFUSÃO $\sigma_{\text{dif}}^2 = 2 D_i t_i$

INJEÇÃO $\sigma_{\text{inj}}^2 = \frac{\lambda_{\text{inj}}^2}{12}$

DETECÇÃO $\sigma_{\text{det}}^2 = \frac{\lambda_{\text{det}}^2}{12}$

$$\sigma^2 = \sum \sigma_n^2$$

PROCESSOS
INDEPENDENTES

VARIÂNCIAS
ADITIVAS

TEMPERATURA

$$\sigma_{\Delta T}^2 = \frac{r_1^6 E^6 \kappa_e^2 \Omega_T^2 \mu_i^2}{1536 D_i \kappa_b^2} t_i$$

ADSORÇÃO

$$\sigma_{\text{ads}}^2 = \frac{C_m r_1^2 v_{\text{osm}}^2}{D_i} t_i$$

Dispersão por eletromigração

Lembrando...

$$U = R.i \text{ ou } E = R.i$$

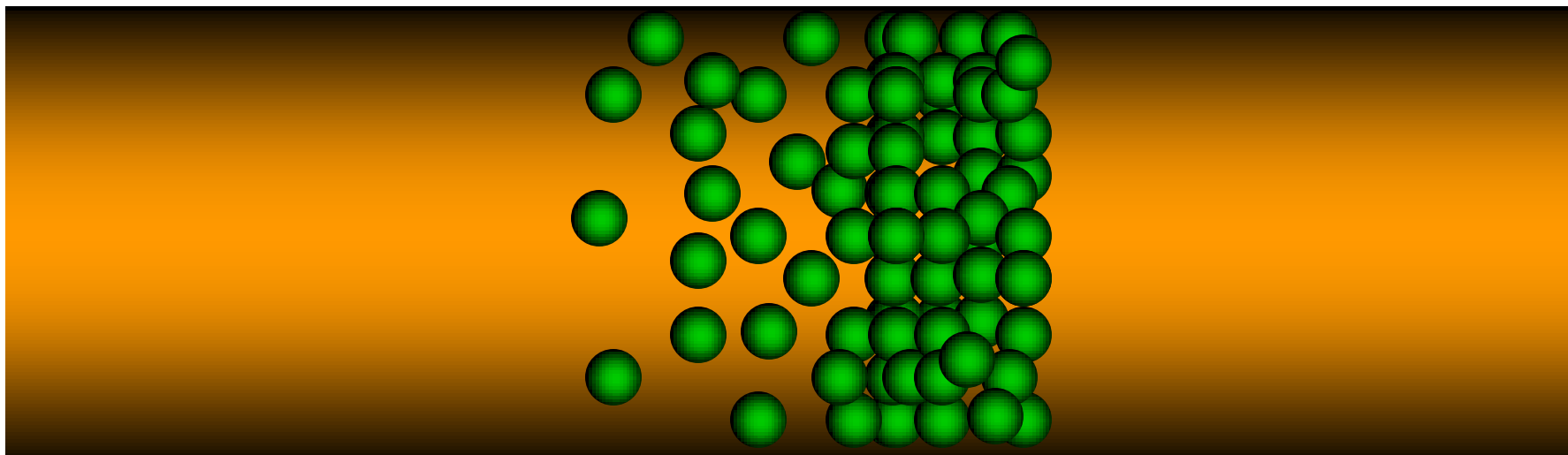
Numa região onde os componentes têm:

$$\uparrow \mu \quad \text{a} \quad R \downarrow$$

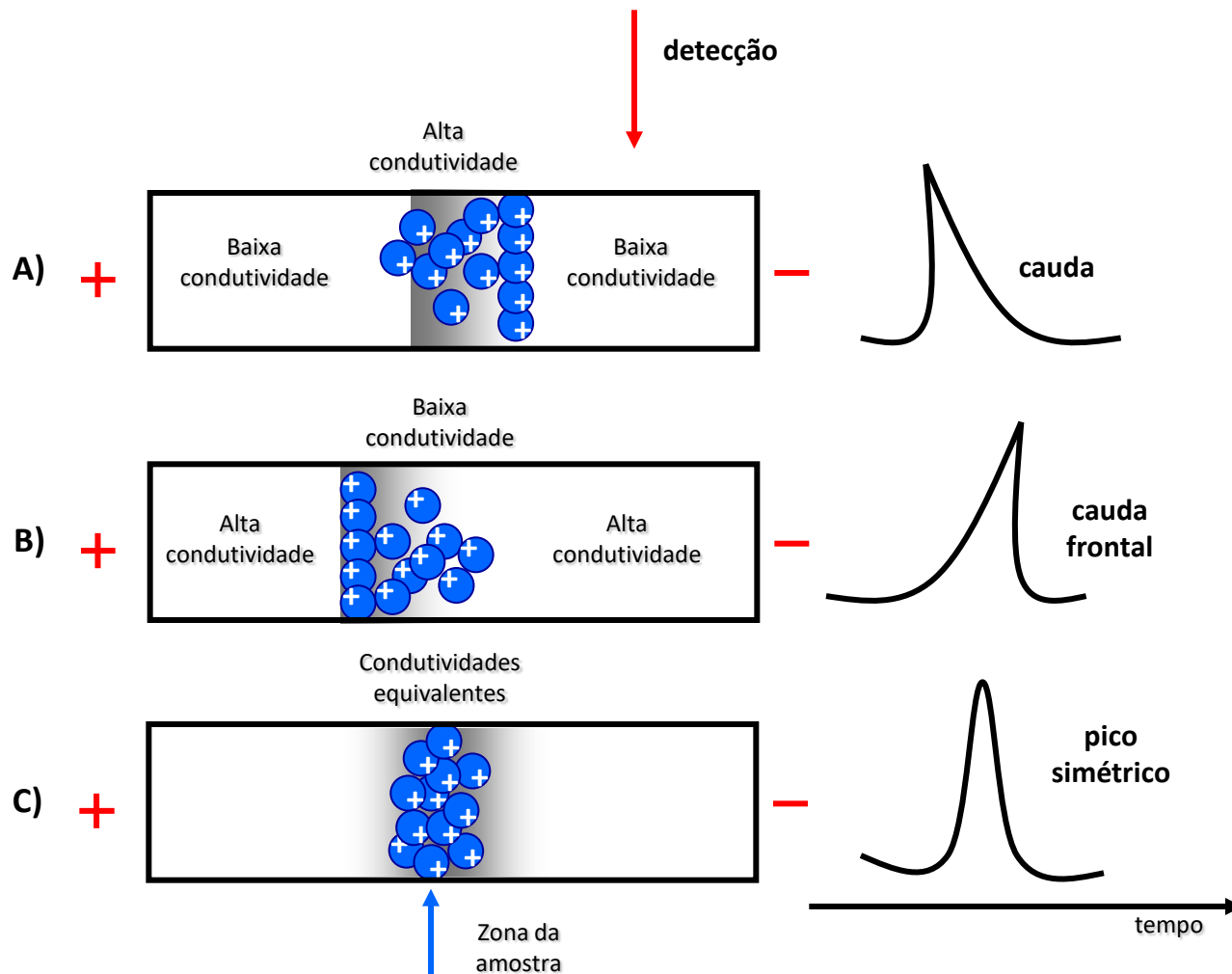
O que significa que se:

$$\uparrow \mu \quad \downarrow E = R.i$$

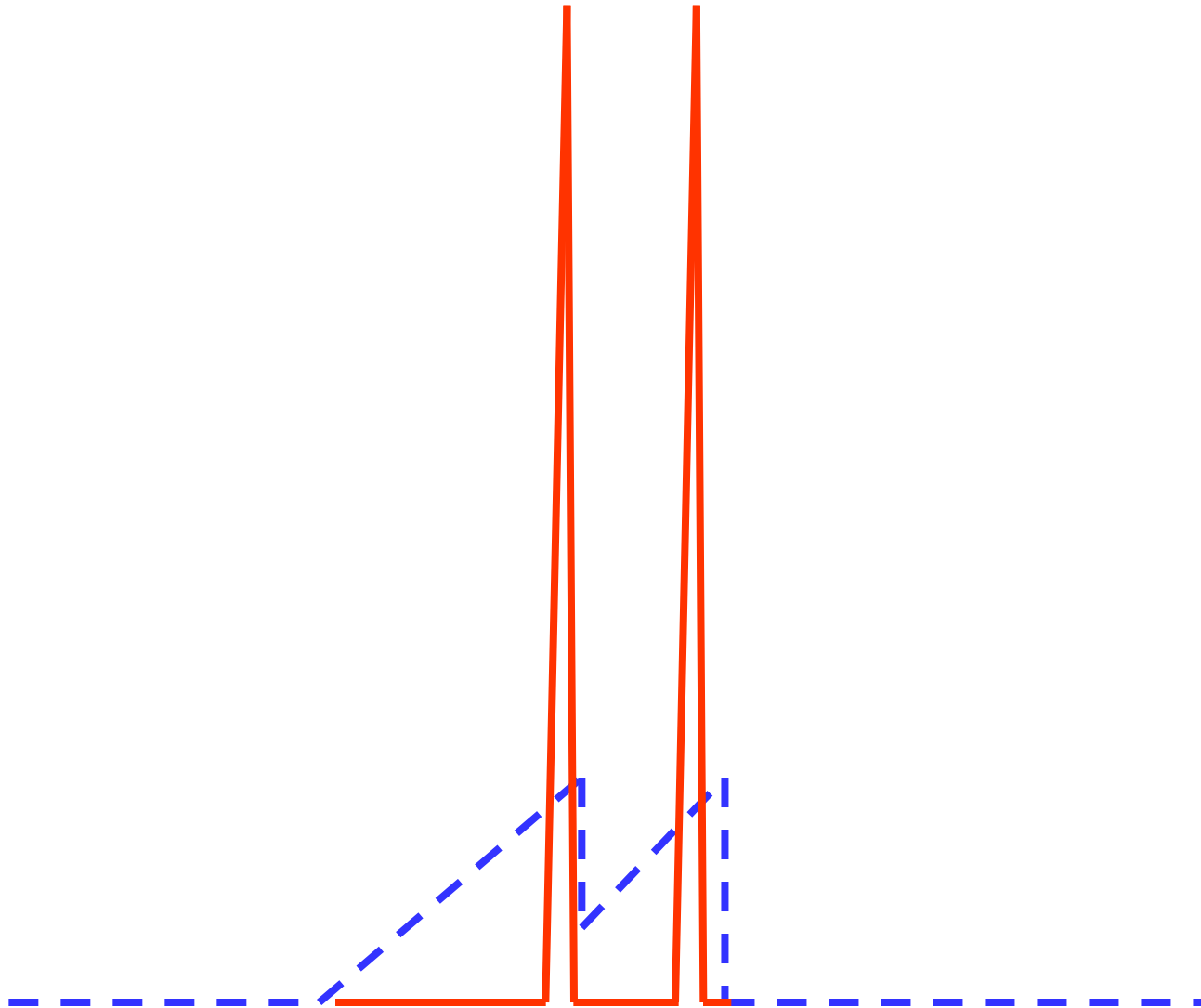
Como a velocidade = $E \mu$

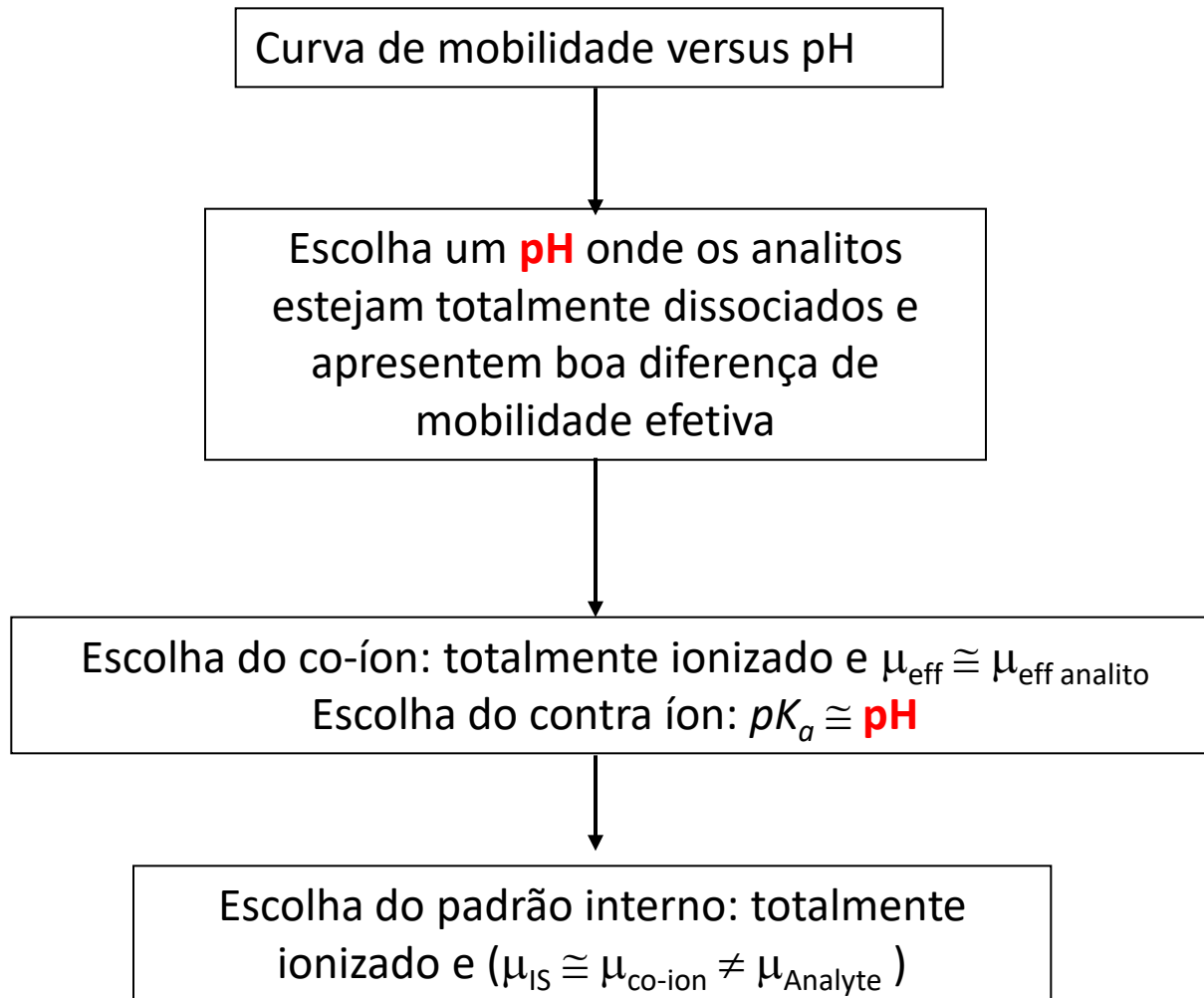


Eletrodispersão



- Escolha adequada do co-íon
- - Escolha inadequada do co-íon





Porque $pK_a \cong \text{pH}$ na etapa 3?

Para que serve um padrão interno?

Determinação rápida de AAS em tabletes de aspirina

Utilização se softwares de simulação

Determinação rápida de AAS em tabletes de aspirina

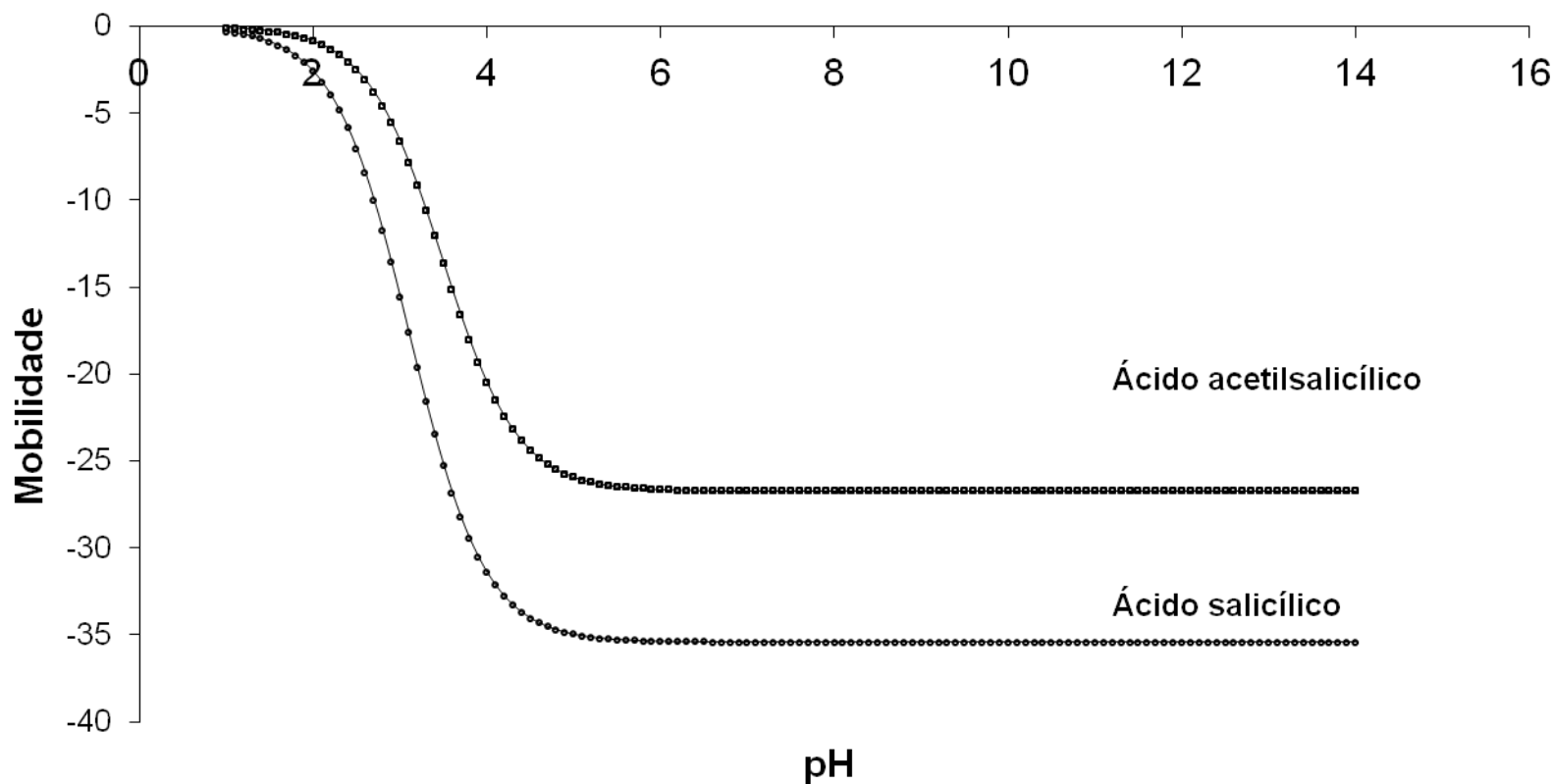


Figura 1. Curvas de mobilidade para o ácido salicílico e acetilsalicílico

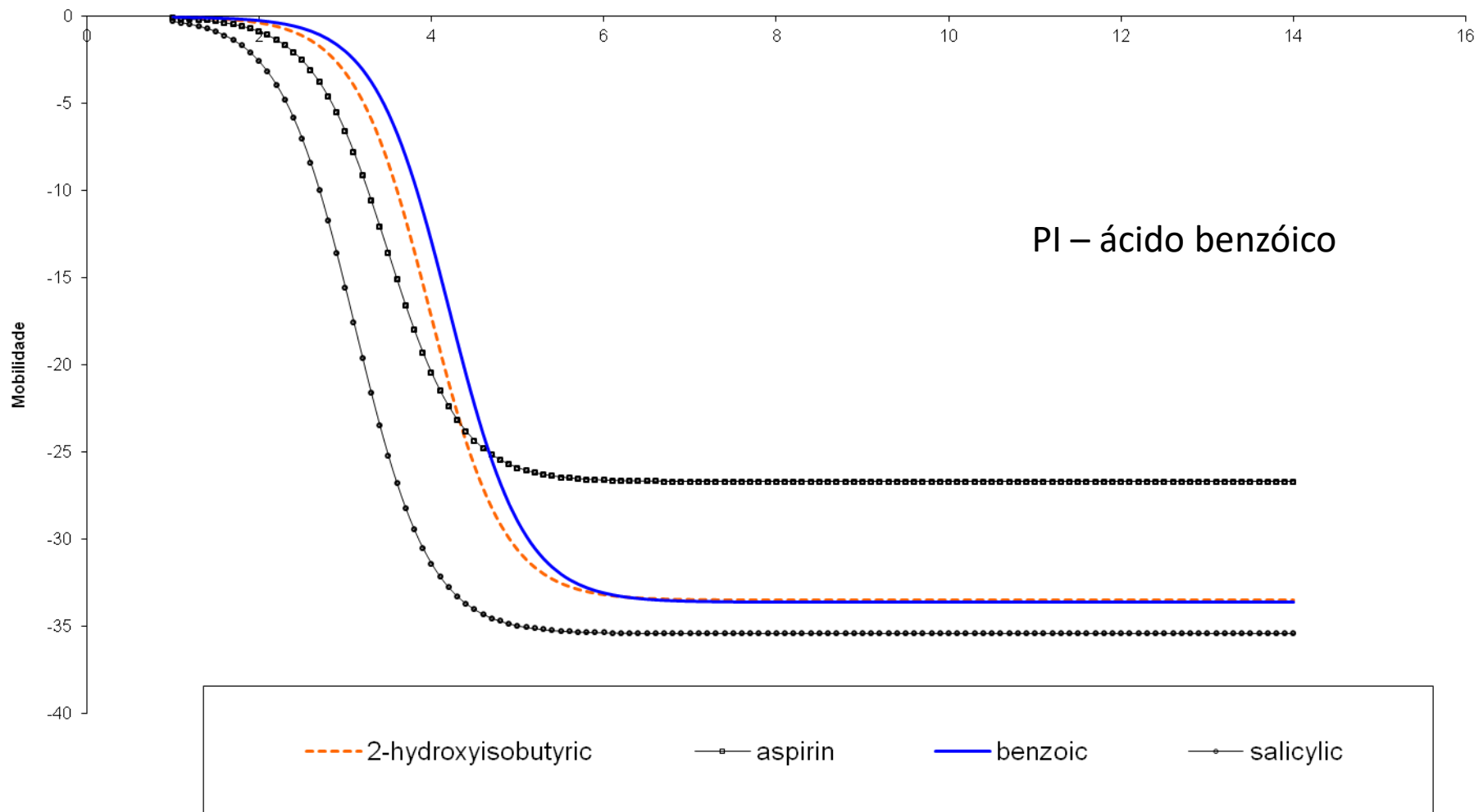
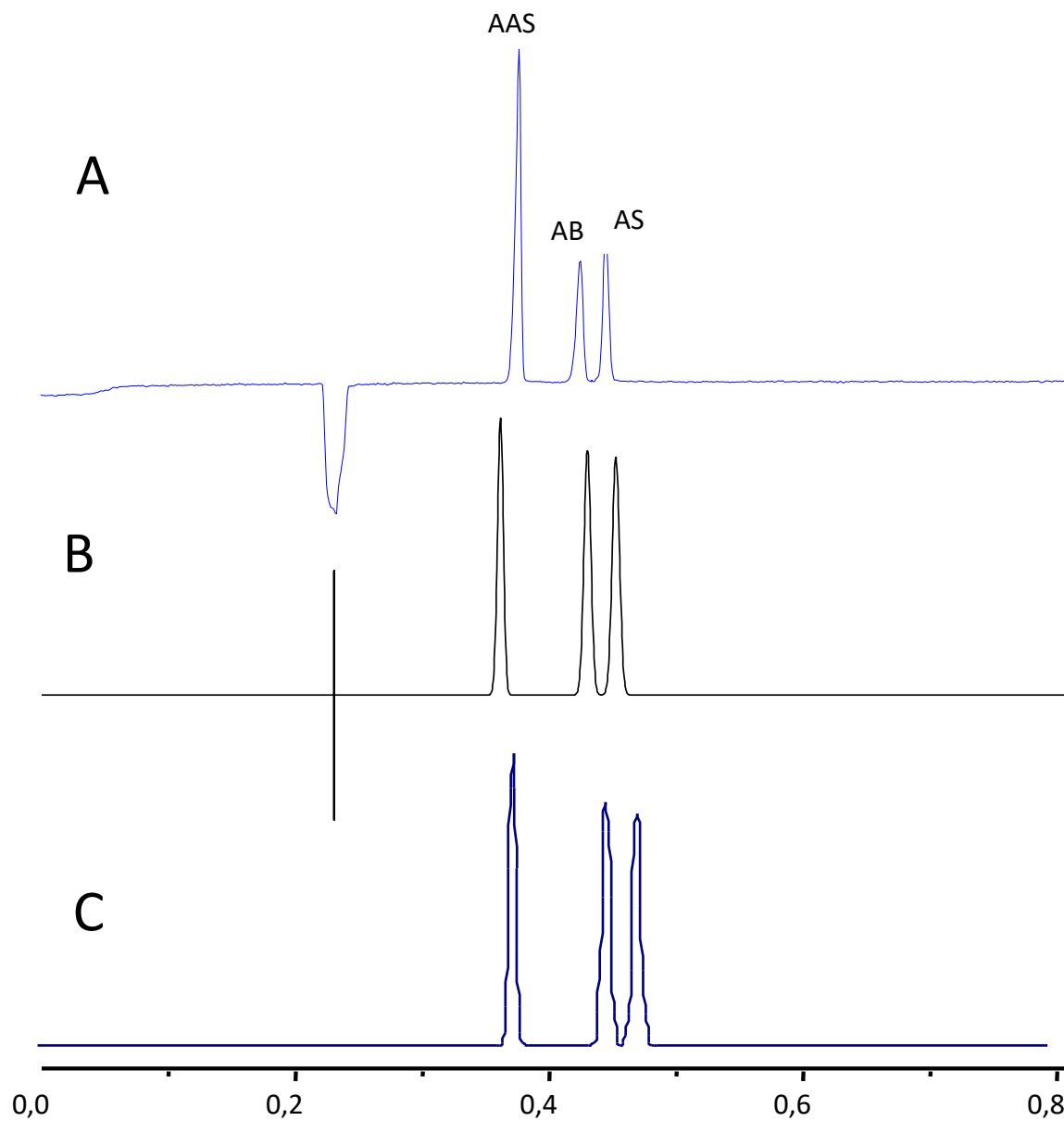
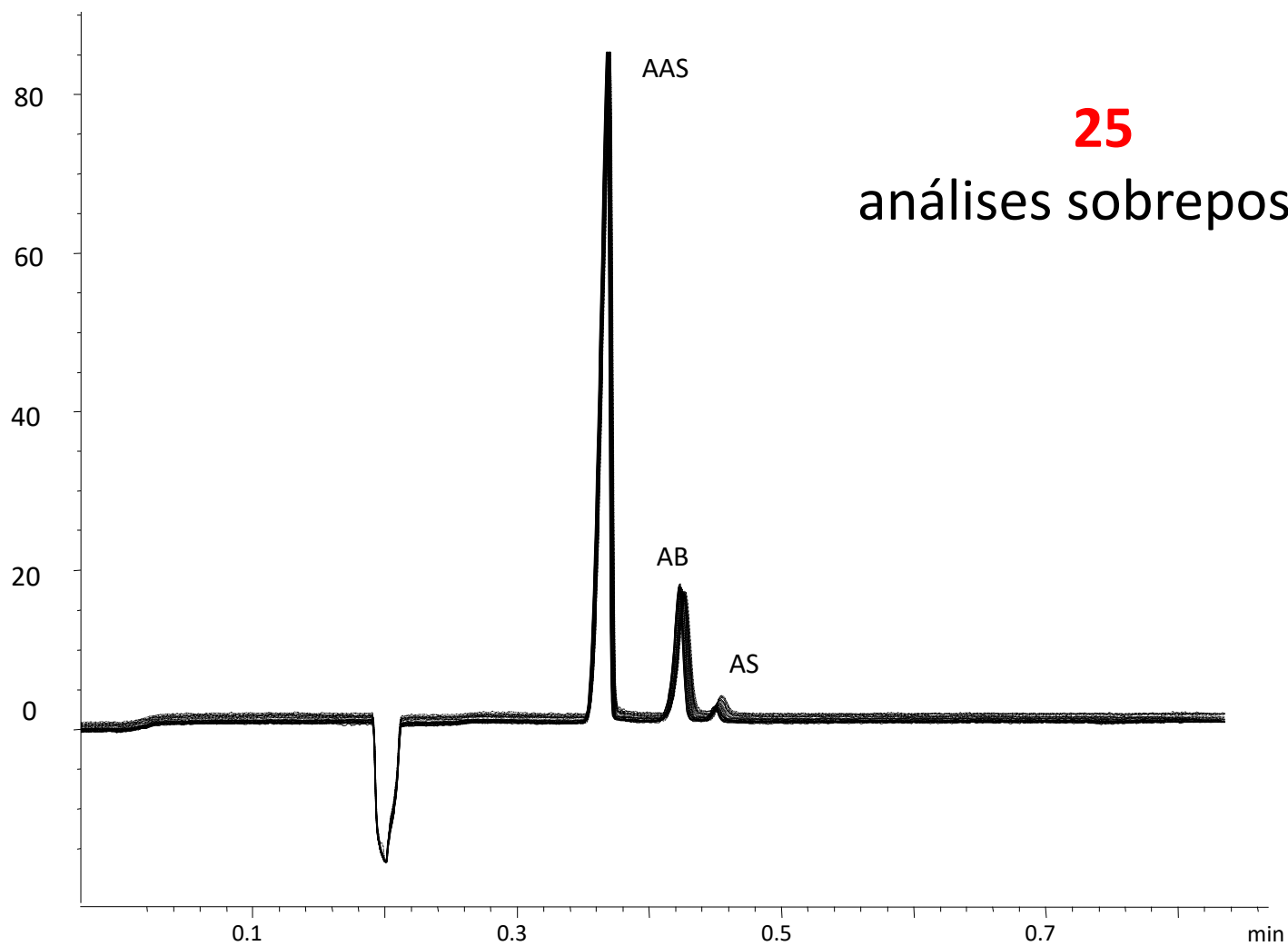


Figura 2. Curvas de mobilidade para o ácido salicílico, acetilsalicílico, ácido benzóico e ácido 2-hidroxiisobutírico



Condições de análise: 20 mmol L⁻¹ de Tris, 10 mmol L⁻¹ de HIBA; pH=8,1. capilar de 32 cm de comprimento total, 8,5 cm até a janela de detecção; tensão 30 kV; injeção 50 mbar durante 3 s; detecção 200 nm.



25

análises sobrepostas

Name	u(-4)	u(-3)	u(-2)	u(-1)	u(+1)	u(+2)	u(+3)	u(+4)	pKa(-4)	pKa(-3)	pKa(-2)	pKa(-1)	pKa(+1)	pKa(+2)	pKa(+3)
PHENOL				34,400								9,998			
3-CHLOROBUTYRIC ACID				34,400								4,056			
2-HYDROXY-3-CHSOBUTYRIC ACID				34,400								3,208			
3,5-DIHYDROXYBENZOIC ACID				34,400								4,051			
3,4-DIHYDROXYBENZOIC ACID				34,400								4,509			
2-HYDROXY-3-CHLOROBUTYRIC ACID				34,400								3,092			
2,5-DIHYDROXYBENZOIC ACID				34,400								2,975			
ISOBUTYRIC ACID				34,400								4,860			
2-CHLORO-3-OH-BUTYRIC ACID				34,400								2,602			
2-CHLOROBUTYRIC ACID				34,400								2,839			
GALLIC ACID				34,400								4,469			
P-CHLOROPHENYLACETIC ACID				34,500								4,190			
DITHIONOUS ACID			68,900	34,500							2,500	0,300			
NICOTINIC ACID				34,600								4,819			
PHOSPHORIC ACID		71,500	61,400	34,600						12,670	7,210	2,160			
PDC				55,000								6,920			
ARSENIC ACID			70,000	35,200								6,940			
3-CHLOROCROTONIC ACID				35,400								3,848			
2-CHLOROCROTONIC ACID				35,400								3,155			
SALICYLIC ACID				35,400								3,107			
2-CHLOROISOCROTONIC ACID				35,400								2,810			
TARTRONIC ACID			68,300	36,000							4,735	2,366			
GLYCERIC ACID				36,400								3,737			
TRIBROMOACETIC ACID				36,500								1,000			
3-IODOPROPIONIC ACID				36,500								4,056			
CHLORODIBROMOACETIC ACID				36,500								1,000			
METHOXYACETIC ACID				36,500								3,570			
DICHLOROFLUOROACETIC ACID				36,500								1,000			
LACTIC ACID				36,500								3,860			
2-HYDROXY-3-CL-PROPIONIC ACID				36,500								3,124			
METHACRYLIC ACID				36,700								4,483			
2-CHLOROPROPIONIC ACID				36,900								2,796			
3-CHLOROPROPIONIC ACID				36,900								3,867			
PROPIONIC ACID				37,100								4,874			
2,6-DIHYDROXYBENZOIC ACID				37,200								1,301			
GLYCINE				37,400	39,500							9,780	2,320		
TRICHLOROACETIC ACID				37,900								0,635			
TAURINE				37,900	37,900							9,182	1,500		
PROPYLSULFONIC ACID				38,500								-2,000			
CHLORODIFLUOROACETIC ACID				38,600								1,000			
DIBROMOFLUOROACETIC ACID				38,600								1,000			
VINYLAACETIC ACID				38,600								4,342			
THIOGLYCOLIC ACID				38,600								3,545			