JOSÉ LUÍS FONTES DA COSTA LIMA

LICENCIADO EM QUÍMICA (U. P.)

ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA NA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

CENTRO DE INVESTIGAÇÃO EM QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO

1985

JOSÉ LUÍS FONTES DA COSTA LIMA

LICENCIADO EM QUÍMICA (U. P.)

ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

DISSERTAÇÃO PARA DOUTORAMENTO EM QUÍMICA NA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

CENTRO DE INVESTIGAÇÃO EM QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO

1 9 8 5

RESUMO

Nesta tese descreve-se um novo processo de construção de eléctrodos selectivos de iões, de aplicação muito geral, que utiliza uma resina epoxi com base de prata como suporte do sensor e que permite construir eléctrodos selectivos de membrana cristalina e de condutor móvel (imobilizado em PVC).

Incluem-se os resultados da avaliação das características de funcionamento dos seguintes eléctrodos: na Primeira Parte os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) com sensores com base em misturas de sulfureto de prata(I) e sulfureto do ião principal; na Segunda Parte, eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo com sensores constituidos por sais de mercúrio (HgS/Hg_2X_2); na Terceira Parte, eléctrodos de condutor móvel com membrana de PVC sensíveis aos iões potássio, nitrato e cálcio em que se usam respectivamente, o sensor da marca Corning, ref. 477317 e os sensores da marca Orion, ref. 92-07-02 e ref. 92-20-02.

Em todos os casos avalia-se a qualidade de resposta dos eléctrodos às espécies a que este é sensível, designadamente as características das curvas de calibração, a velocidade de resposta, o tempo de vida, a influencia do pH na resposta dos eléctrodos e a extensão das interferências.

A técnica de construção descrita constitui um processo simples, económico e de grande versatilidade para construir eléctrodos selectivos de iões, quer de membrana cristalina, quer de membrana de PVC, com características de funcionamento perfeitamente competitivas e até, ocasionalmente, superiores às unidades comerciais com os mesmos sensores.

ABSTRACT

In the present thesis a new procedure of broad application for the construction of ion-selective electrodes is described. It uses a conductive silver epoxy resin as the sensor support and can be applied to the construction of electrodes with both crystalline and PVC (with mobile carrier immobilized) membranes.

Results of the evaluation of the response characteristics of the following electrodes are included: in Part One, copper(II), lead(II) and cadmium(II) selective electrodes with sensors made of mixtures of silver(I) and primary ion sulphides; in Part Two, chloride and bromide selective electrodes with mercury salts sensors (HgS/Hg_2X_2); in Part Three, potassium, nitrate and calcium selective PVC membrane electrodes with Corning 477317, Orion 97-07-02 and 92-20-02 sensors respectively.

In every case the following perfomance characteristics were determined: calibration parameters, response speed, durability, pH influence on the response potential and extent of interferences.

The described construction technique constitutes a simple, economical and versatile procedure for the preparation of crystalline and PVC membrane selective electrodes, that have a response quality that is competitive with, or in certain case better than, that of commercial electrodes with the same sensors.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (Linha 4A - Construção e Avaliação de Eléctrodos Selectivos de Iões) sob a supervisão do **Professor Doutor ADELIO MACHADO**, a quem agradeço tudo o que me ensinou e proporcionou desde que com ele trabalho, de que esta tese não é, de forma nenhuma, o mais significativo.

À **JUNTA NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTIFICA E TECNOLOGICA**, agradeço os subsídios concedidos para aquisição de aparelhagem e outras despesas, no âmbito do Programa de Investigação 50.78.127, CONSTRUÇÃO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM RESINAS CONDUTORAS, em cujos objectivos se integram a maior parte dos resultados apresentados nesta tese.

Ao **INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTIFICA**, agradeço o subsídio para a comparticipação nas despesas inerentes à execução gráfica desta tese.

Ao **DR. J.D.R. THOMAS** da University of Wales Institute of Science and Technology, Cardiff, Wales (U.K.), agradeço as sugestões e discussões, que contribuiram para a obtensão dos resultados contidos na Terceira Parte deste trabalho.

Aos **COLEGAS E AMIGOS** que em Instituições do Estado ou Privadas, em Portugal ou no Estrangeiro, utilizam correntemente os eléctrodos cuja construção se refere neste trabalho, agradeço a transmissão de expe-

riencias (e críticas) que permitiram (e continuarão a permitir) melhorar e corrigir os processos e metodologias desenvolvidos.

À Sr.ª D.ª M. ISABEL R.G.F. SAMPAIO e ao Sr. ANTONIO J.T. SOUSA, agradeço a dedicação e empenho que colocaram na execução de trabalhos de rotina referentes à parte experimental.

INDICE

INTRODUÇÃO GERAL 1

1. OBJECTIVOS DO TRABALHO 2
2. ORGANIZAÇÃO DA TESE 5

1ª PARTE

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA SENSIVEIS AOS CATIÕES COBRE(II), CHUMBO(II) E CADMIO(II), COM SENSORES DE SAIS DE PRATA

1. INTRODUÇÃO 9
   1.1. TECNICAS USADAS NA CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 12
   1.2. APLICAÇÕES DOS ELECTRODOS 16

2. PARTE EXPERIMENTAL 19
   2.1. CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 20
      2.1.1. PREPARAÇÃO DOS SENSORES 20
      2.1.2. TECNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 23
   2.2. AVALIAÇÃO DOS ELECTRODOS 26
      2.2.1. PARAMETROS DA RECTA DE CALIBRAÇÃO 26

2.2.2. LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO 29
2.2.3. VELOCIDADE DE RESPOSTA 30
2.2.4. VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELECTRODOS EM FUNÇÃO DO pH 30
2.2.5. COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMETRICOS 31
2.3. MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS 34
2.3.1. APARELHAGEM 34
2.3.2. ELECTRODOS 35
2.3.3. REAGENTES E SOLUÇÕES 37

3. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO 38
3.1. CARACTERISTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO 39
3.1.1. REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO E ESTABILIDADE DA RESPOSTA 39
3.1.2. LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO 56
3.1.3. DECLIVE 68
3.1.4. POTENCIAL NORMAL 70
3.2. CARACTERISTICAS DINAMICAS DA RESPOSTA 78
3.3. INFLUENCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELECTRODOS 85
3.4. INTERFERENCIAS 93
3.4.1. INTERFERENCIAS CATIONICAS 93

3.4.2. INTERFERENCIA DE ANIÕES HALOGENETO 101
3.5. DURABILIDADE 127

4. CONCLUSÕES 129

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 141

2ª PARTE

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA SENSIVEIS AOS ANIÕES CLORETO E BROMETO COM SENSORES DE SAIS DE MERCURIO

1. INTRODUÇÃO 155

2. PARTE EXPERIMENTAL 158
2.1. CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 159
2.1.1. PREPARAÇÃO DOS SENSORES 159
2.1.2. TECNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 160
2.2. AVALIAÇÃO DOS ELECTRODOS 161
2.2.1. PARAMETROS DA RECTA DE CALIBRAÇÃO 161
2.2.2. LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO 161
2.2.3. VELOCIDADE DE RESPOSTA 162

2.2.4. VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELECTRODOS EM FUNÇÃO DO pH 162
2.2.5. COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMETRICOS 163
2.2.6. RESPOSTA DOS ELECTRODOS AO CATIÃO DIMERCURIO 163
2.3. MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS 165
2.3.1. APARELHAGEM 165
2.3.2. ELECTRODOS 166
2.3.3. REAGENTES E SOLUÇÕES 166

3. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO 168
3.1. CARACTERISTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO 168
3.1.1. REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO E ESTABILIDADE DA RESPOSTA 176
3.1.2. LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO 186
3.1.3. DECLIVE 189
3.1.4. POTENCIAL NORMAL 190
3.2. CARACTERISTICAS DINAMICAS DA RESPOSTA 192
3.3. INFLUENCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELECTRODOS 196
3.4. INTERFERENCIAS 205
3.5. RESPOSTA DOS ELECTRODOS A CATIÃO DIMERCURIO(I) 214

3.6. DURABILIDADE DOS ELECTRODOS 224

4. CONCLUSÕES 226

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 231

3ª PARTE

UTILIZAÇÃO DE SUPORTES DE RESINA CONDUTORA PARA A CONSTRUCÀO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES DE CONDUTOR MOVEL DISPERSO EM MEMBRANAS DE PVC

1. INTRODUÇÃO 234

1.1. ELECTRODOS SELECTIVOS DE CONDUTOR MOVEL COM SENSOR SUSPENSO EM PVC 234

1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 241

2. PARTE EXPERIMENTAL 243

2.1. CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS 244

2.2. CONSTRUÇÃO DE UM DISPOSITIVO PARA PEQUENOS VOLUMES DE SOLUÇÃO 248

2.3. AVALIAÇÃO DOS ELECTRODOS 250

2.3.1. PARAMETROS DAS RECTAS DE CALIBRAÇÃO E TEMPO DE VIDA DOS ELECTRODOS 250

2.3.2. DETERMINAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E DE DETECÇÃO 251
2.3.3. VELOCIDADE DE RESPOSTA 253
2.3.4. VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELECTRODOS EM FUNÇÃO DO pH 254
2.3.5. AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DA INTERFERENCIA DE IÕES COM CARGA DO MESMO SINAL DA DO IÃO PRINCIPAL 255
2.3.6. AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DA INTERFERENCIA DE IÕES COM CARGA DE SINAL CONTRARIO A DO IÃO PRINCIPAL 260
2.4. MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS 261
2.4.1. APARELHAGEM 261
2.4.2. ELECTRODOS 262
2.4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES 263
2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 266

3. ELECTRODO SENSIVEL AO CATIÃO POTASSIO 267
3.1. INTRODUÇÃO 267
3.2. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO 270
3.2.1. CARACTERISTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO 270
3.2.2. TEMPO DE VIDA 276
3.2.3. CARACTERISTICAS DINAMICAS DA RESPOSTA 277
3.2.4. INFLUENCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELECTRODOS 280

3.2.5. INTERFERENCIAS 282
3.3. CONCLUSÕES PARCIAIS 290
3.4. REFERENCIAS BIBLOGRAFICAS 291

4. ELECTRODO SENSIVEL AO ANIÃO NITRATO 295
4.1. INTRODUÇÃO 295
4.2. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO 299
4.2.1. CARACTERISTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO 299
4.2.2. TEMPO DE VIDA 307
4.2.3. CARACTERISTICAS DINAMICAS DA RESPOSTA 309
4.2.4. INFLUENCIA DO pH NO POTENCIAL DOS ELECTRODOS 312
4.2.5. INTERFERENCIAS 314
4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS 321
4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 322

5. ELECTRODO SENSIVEL AO CATIÃO CALCIO 325
5.1. INTRODUÇÃO 325
5.2. RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO 330
5.2.1. CARACTERISTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO 330
5.2.2. TEMPO DE VIDA 340
5.2.3. CARACTERISTICAS DINAMICAS DA RESPOSTA 342
5.2.4. INFLUENCIA DO pH NO POTENCIAL DO ELECTRODO 345

5.2.5. INTERFERENCIAS 348

5.3. ELECTRODO SENSIVEL AO CATIÃO CALCIO DESTINADO A MEDIÇÕES EM PEQUENOS VOLUMES 357

5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS 358

5.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 359

6. CONCLUSÕES GERAIS 363

6.1. AVALIAÇÃO GLOBAL DOS PROCESSOS DE CALIBRAÇÃO 363

6.2. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 368

APENDICE 373

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

1 - OBJECTIVOS DO TRABALHO

A partir do fim da década de 60, quando surgiram comercializados os primeiros eléctrodos selectivos de iões, reactivou-se o interesse nas medições potenciométricas, até aí quase limitadas à utilização do eléctrodo de vidro usado na medição de pH e de eléctrodos de segunda espécie para halogenetos, e as medições com eléctrodos selectivos adquiriram uma ampla importância devido às possibilidades que passaram a oferecer para o doseamento das mais diversas espécies.

Hoje em dia, é vasta a aplicação de eléctrodos selectivos de iões para os fins analíticos mais variados, como por exemplo: controle industrial, quer nos seus aspectos laboratoriais, quer no controle contínuo de processos de fabrico; análise de águas e ambiental, incluindo o controle de campo; análises clínicas, quer de forma convencional quer por meio de analisadores automáticos; e fluídos biológicos, designadamente no controle in situ.

O rápido desenvolvimento experimentado pela potenciometria com eléctrodos selectivos de iões foi devido às vantagens que esta técnica apresenta relativamente a outras, como sejam o baixo custo da aparelhagem necessária às medições, a especificidade de alguns eléctrodos e, muito principalmente, a não exigência, em muitos casos, de tratamentos prévios laboriosos, a rapidez e simplicidade de operação, e a possibilidade de automatização dos processos de medida.

No nosso país, as maiores dificuldades da utilização das ténicas potenciométricas estão associadas, por um lado, ao elevado custo dos eléctrodos selectivos, que em alguns casos ultrapassa o preço de uma unidade de medida de preço médio, e por outro, à dificuldade dos eléctrodos poderem ser adquiridos em tempo útil.

Esta situação esteve na origem de um esforço realizado (de que esta tese contém uma parte dos resultados), no sentido de desenvolver processos de construção de eléctrodos selectivos de iões, tanto quanto possível, económicos e fáceis de implementar em laboratórios sem grandes recursos técnicos e que permitissem obter eléctrodos de características que constituissem uma alternativa satisfatória aos eléctrodos comerciais importados. Visou-se particularmente, a construção de eléctrodos de membrana cristalina e de condutor móvel, em virtude de serem os eléctrodos de utilização mais versátil e generalizada.

Os eléctrodos construídos foram objecto de um estudo pormenorizado que, em algumas circunstâncias, além de fornecer a informação sobre as características de funcionamento requeridas para avaliar a qualidade dos eléctrodos obtidos conduziu a resultados que constituem uma contribuição para o avanço no conhecimento mais geral do comportamento dos eléctrodos selectivos que usam sensores semelhantes aos usados neste trabalho, e que na maioria dos casos, não se encontra ainda completamente esclarecido.

Adicionalmente, é de referir que o processo de construção que se apresenta, foi já utilizado na construção de eléctrodos sensíveis a outras espécies, além das referidas na presente tese; alguns resultados desses trabalhos, embora não incluídos nesta tese, são mencionados ao longo do texto na forma de referências bibliográficas, por serem relevantes para a discussão.

2 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

Neste trabalho descreveu-se uma nova técnica para a construção de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina e de membrana de PVC (condutor móvel) em que as membranas são suportadas por uma resina epoxi condutora à base de prata, e apresentam-se resultados da avaliação das respectivas características de funcionamento.

Na Primeira Parte, apresentam-se os resultados referentes à avaliação das características de funcionamento dos eléctrodos de membrana cristalina sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II), que usam como sensores misturas de sulfureto de prata(I) e do sulfureto do respectivo ião principal.

Na Segunda Parte descreve-se a avaliação dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo, também de membrana cristalina, em que os sensores são constituidos por misturas de halogeneto de dimercúrio(I) com sulfureto de mercúrio(II).

Na Terceira Parte, descreve-se a avaliação de eléctrodos de condutor móvel, em que a resina condutora é utili-

zada como suporte e contacto directo de membrana de PVC, onde o sensor se encontra disperso; foram preparados eléctrodos sensíveis aos iões potássio, nitrato e cálcio usando, respectivamente, o sensor da marca Corning, ref. 477317 e os sensores da marca Orion, ref. 92-07-02 e 92-20-02.

Em todos os casos, avaliam-se a qualidade de resposta dos eléctrodos às espécies a que este é sensível, designadamente, as características das curvas de calibração (reprodutibilidade entre as diferentes unidades e estabilidade de resposta, limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção, declive e potencial normal), a velocidade de resposta, a influência do pH na resposta dos eléctrodos, a extensão das interferências; avaliou-se, ainda, aproximadamente, o tempo de vida que, em média e em condições normais de funcionamento, se poderá esperar dos eléctrodos construídos.

A avaliação dos eléctrodos de membrana cristalina foi realizada ensaiando, em paralelo, eléctrodos comerciais sensíveis às mesmas espécies e com sensores semelhantes aos dos eléctrodos de resina condutora, com o fim de comparar as respectivas características de funcionamento, em condições experimentais semelhantes.

Paralelamente para todos os eléctrodos construídos, compararam-se os resultados obtidos com os recolhidos da literatura para outros eléctrodos sensíveis às mesmas espécies.

Em cada uma das três partes desta tese apresentam-se as conclusões sugeridas pelos respectivos resultados, embora sempre que tal se mostrou conveniente, se estabeleçam comparações entre os resultados obtidos para diferentes tipos de eléctrodos.

A ligação entre todo o trabalho realizado é apresentada no fim na forma de conclusões globais, que somente referem aspectos muito gerais dos resultados.

Por fim, apresenta-se em apêndice, os artigos e co

municações científicas elaboradas até ao momento, baseados em todo ou em parte, em resultados contidos nesta tese.

Refira-se que o material contido na Terceira Parte desta tese está ainda a ser preparado para publicação.

PRIMEIRA PARTE

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA SENSIVEIS AOS CATIÕES COBRE(II), CHUMBO(II) E CADMIO(II), COM SENSORES DE SAIS DE PRATA

1 - INTRODUÇÃO

A utilização de uma resina condutora como suporte de um sensor sólido cristalino para a preparação das membranas de eléctrodos selectivos de iões, foi sugerida numa nota de Olson |1|. Este autor utilizou aquele material para imobilizar, no extremo de um tubo de vidro, uma mistura de sulfureto de cobre(II) e sufureto de prata(I), obtendo assim a membrana de um eléctrodo sensível a catião de cobre(II). A avaliação sumária das características do eléctrodo efectuada pelo autor revelou, porém, deficiências de funcionamento. Estas eram causadas, fundamentalmente, pelo processo de construção utilizado, que não explorava todas as possibilidades do material escolhido para suporte, do que resultavam eléctrodos em que a membrana sólida apresentava más características mecânicas e de resposta.

Como o processo de construção proposto por Olson |1| era extremamente simples e económico, e parecia susceptível de ser melhorado mediante a utilização de técnicas de construção mecânica e de aplicação de sensores diferentes, foi decidido aproveitar a ideia para tentar a construção de diversos eléctrodos de membrana cristalina.

Numa primeira fase deste trabalho construiram-se eléctrodos sensíveis a anião sulfureto e catião prata(I) (sensor de sulfureto de prata (I) |2, 3|, e aniões cloreto, brometo e iodeto (sensores de mistura de sulfureto de prata (I) e halogeneto de prata (I) respectivo) |4|. A têncica de construção foi sucessivamente melhorada de modo a permitir obter unidades com propriedades reprodutíveis e características de funcionamento comparáveis às de eléctrodos comerciais, nomeadamente os da marca Orion. Estes eléctrodos foram usados preferencialmente como unidades de comparação por serem aqueles que mais frequentemente aparecem referidos na literatura ocidental, sem que isso signifique, como afirma Bailey |5|, qualquer juizo de valor relativamente a outros eléctrodos comerciais.

Tendo em conta o êxito obtido, foi decidido estender o trabalho realizado à construção de eléctrodos selectivos para catiões bivalentes, nomeadamente cobre(II), chumbo (II) e cádmio(II). Nessa decisão pesou, também, o facto de estes eléctrodos poderem ser usados em variadas aplicações (ver 1.2). Por outro lado, a experiência pessoal anterior com eléctrodos selectivos comerciais para os referidos catiões sugeria que, globalmente, estes eléctrodos eram inferiores aos eléctrodos selectivos para sulfureto e halogenetos; havia portanto, também, interesse em saber se o processo de construção influenciaria favoravelmente as características de funcionamento dos eléctrodos.

Nesta parte da presente tese apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos na construção e avaliação de eléctrodos selectivos com suporte de resina condutora para catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II). Usou-se, como suporte, uma resina comercial epoxi cujas propriedades condutoras resultam da incorporação de pó de prata; como sensores, misturas de sulfureto de prata(I) e sufureto do catião respectivo, já que variadas tentativas anteriores de usar outras substâncias

como sensores (ver 1.1) não conduziram a eléctrodos de qualidade superior.

Constam ainda desta introdução duas secções: na primeira, faz-se uma breve revisão da literatura sobre as técnicas de construção de eléctrodos selectivos que foram experimentadas anteriormente na construção de eléctrodos para os catiões bivalentes considerados neste trabalho; na segunda, um apanhado de aplicações dos referidos eléctrodos em problemas analíticos mencionados na literatura.

1.1 - TÉCNICAS USADAS NA CONSTRUÇÃO DE ELÉCTRODOS

São muito numerosas as referências na literatura à construção de eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II), predominantemente de eléctrodos de membrana cristalina, em que foram usados variados tipos de sensores e diferentes técnicas para a suas aglutinação (Tabelas 1.1.1 a 1.1.3).

A análise das Tabelas 1.1.1 a 1.1.3 permite concluir que na construção destes eléctrodos, a constituição do sensor que mais frequentemente tem sido usada é uma mistura do sulfureto do ião principal com sulfureto de prata (I), cujas proporções têm variado, e que a forma mais vulgar de obter a aglutinação do sensor é por prensagem.

Esta técnica de preparação do sensor implica, porém, aparelhagem especializada e dispendiosa. As condições óptimas de prensagem variam de caso para caso, envolvendo, em alguns casos, aquecimento simultâneo. A fixação de discos prensados aos corpos dos eléctrodos levanta, também, problemas específicos, além de que os próprios corpos necessitam de preparação mecânica apropriada. Pareceu, assim, valer a pena procurar estabelecer uma técnica de construção mais simples do que a que utiliza discos prensados como sensores.

Registe-se, ainda, a realização de trabalho com o objectivo de construir eléctrodos de membrana não cristalina quer para catião cobre(II) |6, 7, 8, 9|, quer para catião chumbo(II) |10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17| quer para catião cádmio(II) |18|. Estes eléctrodos parecem ser genericamente de pior qualidade e requerer uso mais elaborado que os de membrana cristalina, pelo que a sua utilização está muito menos generalizada.

TABELA 1.1.1
Construção de eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II)

Composição do sensor	Método de montagem	Referencias
CuS	Suspenão em borracha de silicone	19-22
CuS	Aplicação sobre condutores iónicos	23,24
CuS	Disco prensado	21,25
CuS	Suspensão em resina epoxi	26
Cu_2S	Suspensão em borracha de silicone	27
Cu_2S	Monocristal	28-31
Cu_2S	Disco prensado	32,33
Cu_2S	Suspensão em resina epoxi	27
$Cu_{2-x}S$	Suspensão em resina epoxi	34
$Cu_{1.88}S$	Fusão em ampolas de quartzo	35-37
$Cu_{1.8}Se$	Monocristal	38
$Cu_{1.8}Se$	Monocristal (Radiometer F1112 Cu)	34,39,40
Cu_2Se	Aplicação sobre platina	41
CuS/Ag_2S	Disco prensado	42-53
CuS/Ag_2S	Disco prensado (Orion, modelo 94-29)	39,54-75
CuS/Ag_2S	Suspensão em polietileno	76-79
CuS/Ag_2S	Aplicação sobre grafite hidrofobizada	64,80-86
CuS/Ag_2S	Eléctrodos miniaturizados	87,88
CuS/Ag_2S	Suspensão em policloreto de vinilo	89
CuS/Ag_2S	Célula de fluxo	26,90
CuS/Ag_2S	Disposito em grafite	64
$CuSe/Ag_2Se$	Policristalina (Tacussel PCU2)	39
$CuSe/Ag_2S$	Disco prensado	91
$CuSe/Ag_2S$	Disco prensado	92
Cu_2Te/Ag_2S	Disco prensado	92
$Cu(TCNQ)_2$ [a)]	Disco prensado	93

a) 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano de cobre(II)

TABELA 1.1.2
Construção de eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II)

Composição do sensor	Método de montagem	Referencias
PbS	Monocristal	94-95
PbS	Suspensão em polietileno	96
PbS	Aplicação sobre condutores iónicos	24
PbS	Aplicação sobre grafite hidrofobizada	80
PbS	Suspensão em borracha de silicone	97
PbS/Ag_2S	Suspensão em polietileno	96,98
PbS/Ag_2S	Eléctrodos miniaturizados	87
PbS/Ag_2S	Disco prensado	44,48, 99-108
PbS/Ag_2S	Disco prensado(Orion modelo 94-82)	100,101, 109-134
PbS/Ag_2S	Aplicação sobre grafite hidrofobizada	80,109,135
PbS/Ag_2S/Cu_2S	Disco prensado	136,137
PbTe/Ag_2S	Disco prensado	92,138
PbSe/Ag_2S	Disco prensado	92,138,139
PbSe/Ag_2SO_4[a)]	Resina Epoxi	140
PbS/Ag_2Se	Disco prensado	138
PbS/Ag_2Te	Disco prensado	138
PbSe/Ag_2Se	Disco prensado	138
PbSe/Ag_2Te	Disco prensado	138
PbTe/Ag_2Se	Disco prensado	138
PbTe/Ag_2Te	Disco prensado	138
PbO_2	Aplicação sobre grafite hidrofobizada	141

a) Trata-se muito provavelmente de um erro tipográfico e a constituição da membrana deveria ser PbSe/Ag_2S

TABELA 1.1.3
Construção de eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II)

Composição do sensor	Método de montagem	Referencias
CdS	Aplicação sobre condutores iónicos	24
CdS/Ag_2S	Aplicação sobre grafite hidrofobizada	142,143
CdS/Ag_2S	Disco prensado	44,48,144
CdS/Ag_2S	Disco prensado (Orion modelo 94-48)	66,142, 145-156
CdS/Ag_2S	Suspensão em polietileno	157
CdS/Ag_2S	Suspensão em borracha de silicone	158
CdS/Ag_2S	Eléctrodos miniaturizados	87
$CdSe/Ag_2S$	Disco prensado	92
$CdTe/Ag_2S$	Disco prensado	92
$CdIn_2Te_4$	Disco prensado	159
$CdIn_2S_4$	Disco prensado	159
$CdIn_2Se_4$	Disco prensado	159
$CdGa_2Te_4$	Disco prensado	159
Ag_2CdSnS_4	Disco prensado	159
Ag_2CdGeS_4	Disco prensado	159
CdS/Ag_2Se	Disco prensado	138
$CdSe/Ag_2Se$	Disco prensado	138
$CdTe/Ag_2Se$	Disco prensado	138
CdS/Ag_2Te	Disco prensado	138
$CdSe/Ag_2Te$	Disco prensado	138
$CdTe/Ag_2Te$	Disco prensado	138

1.2 - APLICAÇÕES DOS ELÉCTRODOS

A possibilidade de contribuir para que eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) com boas características de funcionamento sejam acessíveis à maioria dos laboratórios é aliciante, uma vez que são conhecidas numerosas aplicações para estes eléctrodos.

O eléctrodo selectivo do catião cobre(II) tem sido utilizado no doseamento (e especiação) deste elemento em águas |30, 59, 160-162| embora se conheçam limitações a esta aplicação |39|, em amostras arqueológicas |68|, em óleo de palma |163|, em banhos electrolíticos |164| e na determinação de catião ferro(III) |75, 165|; como eléctrodo indicador, na determinação por complexometria do catião cobre(II) isolado ou em misturas com outros catiões |46, 83, 166, 167|, designadamente na caracterização de ligas metálicas |65, 71, 168|, na determinação por complexometria indirecta de diversos catiões |47, 74, 169-171|, incluindo o vanadilo |171|, e na determinação de sulfato por solubilização do sulfato de bário, previamente formado, com excesso de EDTA e titulação do referido excesso com catião lantânio(III) |172|. O eléctrodo tem também sido usado como eléctrodo indicador na titulação com catião cobre(II), de citrato |22, 86|, de 8-hidroxiquinolina |22|, de tiamazola e metiltiouracilo |173|, de hidrazinas |174|, de aminofenois |175|, de aminas alifáticas |64| e de corantes metalocrómicos |73|; bem como na determinação de substâncias redutoras na urina, por potenciometria de retorno com o mesmo catião |176|, ou ainda para determinar cobre(I) na presença de acetonitrilo |69|. Finalmente, é de referir a utilização do eléctrodo selectivo de catião cobre(II) como eléctrodo de referência |177| e em medições termodinâmicas, como por exemplo, na determinação de parâmetros termodinâmicos |178| e constantes de equilíbrio |33, 56, 63, 64, 66, 70, 84, 179-192|.

O eléctrodo sensível ao catião chumbo(II) tem encontrado um grande número de aplicações, por exemplo, na determinação do catião em soluções puras |94| e em compostos orgânicos |113|; no seu doseamento em sangue, saliva e urina |125|; bem como na determinação da solubilidade de alguns sais |115| e no estudo de constantes de formação |116, 119, 132|. Contudo, o maior número de aplicações que este eléctrodo tem encontrado é como eléctrodo indicador na determinação de anião sulfato por titulação potenciométrica com catião chumbo (II) como titulante, nomeadamente em soluções puras de anião |96, 110, 112, 126, 135|, em solos |128| e em águas |111, 123, 124, 129-131, 140, 194|. Esta possibilidade de titular potenciometricamente, de forma rápida e expedita, o anião sulfato, permitiu eliminar a determinação convencional do anião por gravimetria na determinação do enxofre após oxidação a sulfato, desigandamente em compostos orgânicos |122|, em carvão |120| e em petróleo |121|. A reacção quantitativa do catião chumbo (II) com outra espécies tem permitido utilizar este eléctrodo como indicador em outras titulações, nomeadamente penicilina em produtos farmacêuticos |114|, catechol e seus derivados |195, 196|, fosfatos no líquido biliar |98| e soluções de aniões sulfureto |118|, oxalato |96, 135|, hexacianoferrato |96, 135|, tungstato |96, 115, 135|, pirofosfato |96, 135|, cromato |96, 135|, perrenato |115|, fluoreto |115|, molibdato |115|, diidrogenofosfato |96|, sulfito |133| e ditizonato |133|.

Dos três eléctrodos em estudo, o eléctrodo sensível ao catião cádmio(II) é, sem dúvida, aquele para o qual tem sido encontrado um número mais restrito de aplicações; contudo, a sua utilidade é evidente tendo em conta a possibilidade de ser utilizado em titulações potenciométricas de catião cádmio(II) |143, 145, 146, 157, 194|, de vários reagentes orgânicos de interesse analítico |198|, e clorofenicol em preparações farmacêuticas |147| e, mais particularmente, na determinação de constantes de estabilidade |153, 155, 187,

199| na determinação indirecta de enxofre em águas, ferros e aços |150, 151|, de nitratos em águas |148|, e de compostos orgânicos com grupos nitro- e nitroso |149| e de catiões cálcio |146|, magnésio |146| e níquel(II) |200| na presença de catião cádmio (II).

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo consta de três secções, em que se descrevem sucessivamente a construção de eléctrodos, as técnicas empregues na sua avaliação, e os detalhes sobre meios experimentais usados na realização da parte laboratorial do trabalho.

2.1 - CONSTRUÇÃO DE ELÉCTRODOS

A partir da sugestão apresentada por Olson |1| desenvolveu-se uma técnica de preparação de eléctrodos de membrana cristalina com suporte de resina condutora, que se foi sucessivamente aperfeiçoando na construção de eléctrodos selectivos para anião sulfureto/catião prata |2,3| e aniões halogenetos |4|. Os aperfeiçoamentos introduzidos conduziram à versão final da técnica de construção que é descrita nesta secção após se mencionar o processo de preparação das misturas sensoras.

Como sensores usaram-se misturas de sulfureto de catiões primário do eléctrodo e de catião prata(I), preparadas segundo processos semelhantes aos descritos por autores que as tinham utilizado anteriormente para o mesmo fim, os quais serão referidos oportunamente, nas descrições detalhadas dos processos de preparação apresentados a seguir.

2.1.1 - PREPARAÇÃO DOS SENSORES

Os sensores, depois de preparados do modo como se indica a seguir foram guardados em cápsulas dentro de exsicadores com gel de sílica, ao abrigo da luz, de onde eram retiradas pequenas quantidades sempre que se pretendia construir eléctrodos. Os sensores puderam ser guardados desta forma por períodos bastante longos, aparentemente sem se deteriorarem; na realidade, uma parte de algumas misturas foi usada na construção de eléctrodos somente dois anos após a sua preparação, não se tendo observado nenhuma diferença nas características de funcionamento desses eléctrodos relativamente a outros construídos com sensores de preparação recente.

Preparação do sensor de catião cobre(II)

A mistura de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I) usada como sensor para catião cobre(II), de proporção molar de 1:1, foi preparada por um processo semelhante ao descrito por Van der Linden |42|, que, por qua vez, não se afasta muito do usado por Rechnitz |87|.

Em 150 cm^3 de água dissolveram-se 0,02 moles de nitrato de cobre(II) e 0,04 moles de nitrato de prata(I). Arrefeceu-se esta solução até cerca de 2°C e, seguidamente, adicionou-se lentamente, com agitação vigorosa, a uma solução de sulfureto de sódio (0,072 moles dissolvidas em 150 cm^3 de água), arrefecida à mesma temperatura. Terminada a precipitação, a suspensão foi aquecida até cerca de 70°C e mantida a essa temperatura, com agitação enérgica, durante cerca de 30 minutos; deixou-se depois arrefecer até à temperatura ambiente, ainda com agitação. Separou-se o precipitado por decantação e lavou-se repetidas vezes com água e, seguidamente, com acetona; filtrou-se e secou-se em estufa a 80°C durante 12 horas. Finalmente triturou-se a mistura seca num almofariz de ágata.

Preparação do sensor de catião chumbo(II)

Usou-se, na construção dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), uma mistura de 30% de sulfureto de chumbo(II) e 70% de sulfureto de prata(I) (percentagem molar), que foi preparada por um processo análogo ao descrito por Van der Linden |99|.

Adicionou-se lentamente, ao ritmo de 2 a 3 cm^3 por minuto, 160 cm^3 de uma solução de sulfureto de sódio 1 M (cerca de 100% em excesso) a uma solução (200 cm^3) de 19,0 g de nitrato de prata(I) e 8,0 g de nitrato de chumbo(II), que foi agitada continuamente. A solução com o precipitado obtido em suspensão foi aquecida a 75°C e mantida a esta temperatura durante cerca de 1 hora com agitação. Seguidamente o

líquido sobrenadante foi decantado e o precipitado foi lavado 4 vezes com cerca de 200 cm^3 de água e uma vez com 100 cm^3 de ácido nítrico. Após esta lavagem, o precipitado foi novamente lavado com água tantas vezes quantas as necessárias até que o pH da água sobrenadante fosse igual ao pH da água de lavagem. Por fim, filtrou-se o sólido, que se lavou duas vezes com cerca de 300 cm^3 de acetona e se secou com uma corrente de azoto durante 1 hora. Seguidamente triturou-se o sólido seco em almofariz de ágata.

Preparação do sensor de catião cádmio(II)

O sensor usado na construção dos eléctrodos sensíveis ao catião de cádmio(II) foi uma mistura de sulfureto de cádmio(II) e sulfureto de prata(I) na proporção molar de 1:10, tendo-se seguido na sua preparação um processo semelhante ao utilizado por Ruzicka |143|.

Começou-se por preparar três soluções, aproximadamente 0,1 M, de nitrato de prata(I), nitrato de cádmio(II) e sulfureto de sódio, e determinou-se, por titulação, o volume desta última solução que era necessário para precipitar completamente o catião prata(I) ou o catião cádmio(II) presente num dado volume da respectiva solução de nitrato. Seguidamente, misturou-se um determinado volume de nitrato de cádmio(II) com um volume vinte vezes maior de solução de nitrato de prata(I), e adicionou-se esta mistura, muito lentamente, a um volume da solução de sulfureto de sódio suficiente para precipitar completamente os catiões prata(I) e cádmio(II) presentes na mistura, mais um excesso de vinte por cento; o volume de solução de sulfureto de sódio foi calculado a partir da titulação potenciométrica já referida. A suspensão do precipitado formado foi deixada a agitar energicamente durante quinze minutos, após o que se deixou depositar o sólido. Posteriormente, decantou-se a solução sobrenadante, lavou-se o precipitado com dez porções de 200 cm^3 de água, filtrou-se e colocou-se numa estufa a cerca de 80°C, a secar du

rante a noite. Depois, triturou-se o sólido obtido num almofariz de ágata até obter um pó muito fino.

2.1.2 - TÉCNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

O processo de construção utilizado envolve fundamentalmente três fases: preparação do corpo do eléctrodo, independente do tipo de eléctrodo a construir; aplicação no suporte de resina condutora do sensor cristalino apropriado para cada um dos eléctrodo; e, por fim, acabamento, constituido pelo encerramento da extremidade do corpo do eléctrodo ainda aberto e pelo polimento da superfície sensora.

Preparação prévia do corpo do eléctrodo

A partir de um tubo de perspex com cerca de 2 m de comprimento e 1 cm de diâmetro, cortou-se um tubo com cerca de 15 cm de comprimento. Pela parte interior do tubo introduziu-se um cabo eléctrico blindado (fig. 2.1.2.1.A) cujo condutor central estabelecia contacto com uma camada de resina epoxi condutora de prata (EPOTEK 410), que se aplicou numa das extremidades do tubo de modo a formar um cilindro com uma altura que oscilava entre 0,5 e 0,7 cm de altura (fig. 2.1.2.1.B). Após aplicação da resina o conjunto foi colocado na estufa a 100°C durante cerca de uma hora, para provocar o seu endurecimento, após o que se retirou e deixou arrefecer. Depois, talhou-se na superfície da resina já endurecida, uma cavidade cónica que atingia as paredes do eléctrodo, tornando-as muito finas nas extremidades (fig. 2.1.2.1.C).

Fixação do sensor cristalino no suporte de resina condutora

Com o corpo do eléctrodo fixado na posição vertical (fig. 2.1.2.1.D) foi aplicada uma nova camada de resina condutora na cavidade cónica talhada na superfície de resina

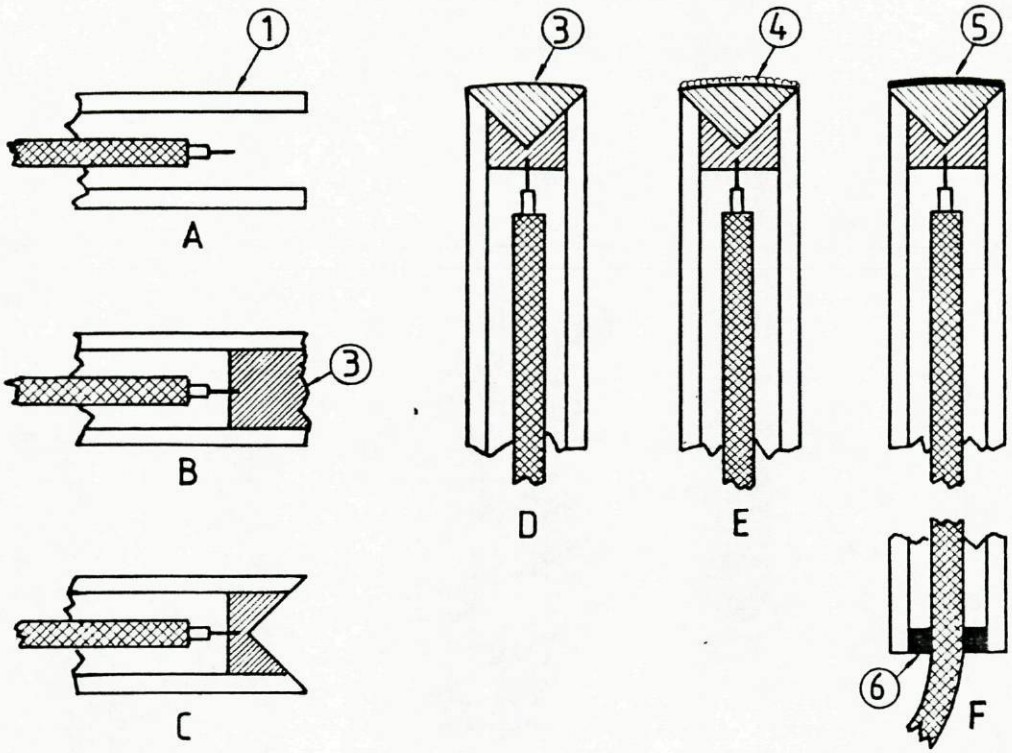


Fig. 2.1.2.1- Esquema de construção de um eléctrodo de suporte de resina condutora com sensor cristalino

A-Tubo de perspex com cabo eléctrico introduzido no interior
B-Aplicação da primeira camada de resina condutora
C-Cavidade cónica talhada após o endurecimento
D-Aplicação da segunda camada de resina condutora
E-Recobrimento da resina condutora, ainda fresca, pelo sensor cristalino
F-Acabamento do eléctrodo

já endurecida. Sobre esta camada de resina ainda fresca, foi aplicado o sensor finamente dividido, por lançamento, com ligeira pressão, a partir do interior de uma pipeta de Pasteur, cujo extremo era colocado a alguns centímetros de distância da resina fresca para evitar a sua deformação. Esta operação foi repetida o número de vezes necessário para obter um recobrimento muito completo da resina com uma camada suficientemente espessa do sensor para permitir posteriormente um polimento intenso (fig. 2.1.2.1.E).

Depois de aplicado o sensor, a montagem foi novamente colocada na estufa a 80° C durante 4 horas, de modo a endurecer a segunda camada de resina epoxi. Continuou-se a tomar o cuidado de manter o eléctrodo na posição vertical a fim de evitar o deslizamento da resina ainda fresca o que, a ocorrer, originaria irregularidades na camada de sensor.

Acabamento do eléctrodo

Por fim, o extremo do tubo ainda aberto foi encerrado com cola de perspex ou, simplesmente, com parafilme, o que, para além de fechar o eléctrodo, contribui para fixar mais firmemente o cabo eléctrico.

A membrana, constituida pelos granulos de sensor firmemente fixados pela resina epoxi endurecida, foi polida, primeiro sobre uma superfície de vidro rugoso (Wilks, ref. 004--1001) e, depois, com papel de polimento (Orion, ref. 94-08--01), que foi mantido sempre humedecido para melhorar a qualidade do polimento.

Finalmente, foi soldado um terminal ao cabo eléctrico para estabelecer o contacto do condutor central e da blindagem deste com o aparelho de medida. A selecção do modelo de terminal foi feita tendo em conta o tipo de bornes de entrada do aparelho de medida a utilizar ou dos adaptadores de eléctrodos de construção local |201| disponíveis.

2.2 - AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) foram avaliados quanto aos aspectos que permitem julgar a sua utilidade prática, designadamente: a extensão da zona de resposta linear, os limites inferiores de resposta linear e de detecção, a estabilidade do respectivo potencial ao longo do tempo, a velocidade de resposta, a dependência do potencial do eléctrodo do pH das soluções em que está mergulhado e a extensão das interferências.

Nesta secção, descrevem-se as técnicas experimentais usadas na determinação destes parâmetros, bem como os cálculos realizados sobre os resultados experimentais.

2.2.1 - PARÂMETROS DA RECTA DE CALIBRAÇÃO

A avaliação da estabilidade da resposta dos eléctrodos ao longo do tempo e da reprodutibilidade entre as diferentes unidades, foi realizada por comparação de calibrações repetidas ao longo do tempo de vários eléctrodos do mesmo tipo. As calibrações foram traçadas à custa da medição do potencial em soluções discretas de diferentes concentrações do ião principal na zona de resposta linear, tomando-se sempre a precaução de preparar diariamente as soluções de menor concentração. Usaram-se soluções de concentração entre 10^{-4} e 10^{-2} M no ião principal, com a força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio, no caso dos eléctrodos sensíveis catiões cobre(II) e cádmio(II), e com perclorato de sódio, no caso dos eléctrodos sensíveis a catião de chumbo(II).

Durante a avaliação desta característica de funcionamento dos eléctrodos foi sempre tomada a precaução de garantir que as variações de potencial fossem sempre atribuíveis

apenas aos eléctrodos indicadores que estavam a ser estudados e não aos eléctrodos de referência usados nos ensaios; para isso testava-se um conjunto de quatro ou cinco eléctrodos de referência, seleccionando-se para utilização no traçado das calibrações apenas os que se encontravam em boas condições de funcionamento, isto é, regeitando-se as unidades cujo potencial se afastava mais de 1 mV do valor apresentado em média pelo conjunto que apresentava potenciais concentrados (para recuperação dos eléctrodos regeitados, ver 2.3.2).

Os resultados destas calibrações foram expressos por conjuntos de valores de potenciais normais formais referidos ao eléctrodo de referência utilizado ($E^{o'}$), declives (s) e coeficientes de correlação (R). Estes valores foram obtidos a partir dos valores experimentais do potencial do eléctrodo em soluções de diferente concentração do ião principal, por regressão linear realizada com uma calculadora Texas Tl-59 acoplada a um impressor da mesma marca, modelo PC 100 A. O coeficiente de correlação R é um parâmetro indicador do grau de perfeição conseguido no ajuste, o qual é trivialmente fornecido pelos programas de regressão linear daquelas calculadoras. É

$$R = \text{declive} \times \frac{\sigma_C}{\sigma_E}$$

em que σ_C e σ_E são, respectivamente, os desvios padrões da concentração (ou actividade) e dos potenciais, relativamente à recta ajustada.

O valor apresentado para o potencial normal dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) correspondente a um valor médio referente a várias unidades, obtido à custa da média (x_i) e do desvio padrão (σ_i) para cada unidade. Com estes valores, calculou-se a respectiva média pesada ($\bar{x}$), com pesos inversamente proporcionais à variância |202|,

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i/\sigma_i^2}{\sum_i 1/\sigma_i^2}$$

A média pesada é apresentada com o respectivo desvio padrão $\sigma(\bar{x})$ calculado por:

$$\sigma(\bar{x}) = \sqrt{1/(\sum_i 1/\sigma_i^2)}$$

No caso dos eléctrodos sensíveis a catiões chumbo(II) e cádmio(II), como a variabilidade dos potenciais normais encontrada foi muito elevada, pelo que os valores são muito imprecisos, não se fizeram cálculos estatísticos tão complicados.

Os valores dos potenciais normais usados na discussão respectiva foram calculados a partir dos valores experimentais referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos por meio de duas correcções: uma, de 242 mV, para os referir ao eléctrodo normal de hidrogénio; outra, para correcção da força iónica (ajustada a 0,1 M nos ensaios). Esta última foi calculada a partir de:

$$E = E^{o} + s \log (f_{M^{2+}} \times C_{M^{2+}}) \qquad (2.2.1.1)$$

$$= E^{o} + s \log f_{M^{2+}} + s \log C_{M^{2+}} =$$

$$= E^{o'} + s \log C_{M^{2+}} \qquad (2.2.1.2)$$

em que s é o declive, $E^{o'}$ é o potencial formal(normal) determinado experimentalmente, E^{o} é o potencial normal (força iónica nula) e $f_{M^{2+}}$ é o coeficiente de actividade:

$$E^{o} = E^{o'} - s \log f_{M^{2+}} \qquad (2.2.1.3)$$

A correcção a introduzir é pois igual a $-s \log f_{M^{2+}}$, e usando o valor teórico do declive e os seguintes valores tabelados |203| para os factores de actividade

$$f_{Cu^{2+}} = 0,405$$

$$f_{Cd^{2+}} = 0,38$$

$$f_{Pb^{2+}} = 0,37$$

obtem-se uma correcção de +12 mV para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II) e cádmio(II) e de +13 mV para o eléctrodo sensível a catião chumbo(II).

2.2.2 - LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO

As determinações dos valores dos limites inferiores de resposta linear e de detecção dos eléctrodos obrigaram a utilização de soluções muito diluídas dos catiões, pelo que as experiências para determinação destes parâmetros foram realizadas num vaso de teflon. As experiências de calibração com este fim consistiram na adição sucessiva de pequenos volumes medidos com rigor (microsseringa), de uma solução concentrada do catião primário a uma solução do mesmo catião, muito diluída, em que se mergulhou inicialmente o eléctrodo.

As determinações foram efectuadas com soluções puras de nitrato do catião primário com força iónica não ajustada, que eram suficientemente diluídas para que os valores da concentração e da actividade fossem praticamente iguais, ou alternativamente, com soluções daquele sal com a força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio que havia sido purificado por três recristalizações sucessivas.

2.2.3 - VELOCIDADE DE RESPOSTA

A determinação deste parâmetro foi efectuada em condições semelhantes às da utilização corrente de eléctrodos selectivos.

A unidade em estudo foi mergulhada numa solução de concentração 10^{-4} M no ião principal, e registou-se a variação do potencial do eléctrodo com o tempo quando se fazia a adição sucessiva de pequenos volumes de uma solução mais concentrada do mesmo ião (deste modo, o tempo de homogeneização das soluções após cada adição é o menos significativo possível). A partir do registo de variação do potencial, mediu-se o tempo necessário para que os eléctrodos adquirissem um potencial estável |204, 205| após cada variação de concentração.

Para cada um dos tipos de eléctrodos estudados, as determinações foram efectuadas provocando variações de concentração de ião primário no intervalo 10^{-4} a 10^{-2} M, em soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio.

2.2.4 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELÉCTRODOS EM FUNÇÃO DO pH

A determinação dos diagramas de Reilley foi efectuada provocando variações positivas de pH numa solução do ião principal com força iónica fixada e previamente acidulada por adição de sucessivos pequenos volumes de uma solução concentrada de hidróxido de sódio (a concentração do ião principal na solução não era alterada significativamente por estas adições), e efectuando a medição do potencial do eléctrodo selectivo e do valor de pH da solução (com um eléctrodo de vidro) após cada adição. A experiência foi repetida a diversos valores de concentração do ião primário.

Para os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), a força iónica (0,4 M) e o valor do pH inicial (1,5 unidades) foram ajustados com nitrato de potássio e ácido nítrico. Estes reagentes também foram usados nas determinações com os eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II), em que a força iónica foi ajustada a 0,1 M e o pH inicial a cerca de 3 unidades. No caso dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), a força iónica (0,1 M) e o pH inicial (3 unidades) foram ajustados usando perclorato de sódio e ácido perclórico.

2.2.5 - COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

As determinações dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos foram efectuadas usando o método das soluções misturadas, em que se manteve constante a concentração do ião principal e variou a concentração do ião interferente pelo processo de adição da quantidade conhecida. Os ensaios foram realizados mergulhando o eléctrodo numa solução de determinada concentração no ião principal e adicionando-lhe sucessivos volumes, rigorosamente medidos (microsseringa), de uma solução de espécie interferente com as mesmas concentrações de ião princial e de electrólito usado para fixar o meio iónico que haviam sido usados na solução do ião principal, não ocorrendo desta forma qualquer variação da concentração desta espécie.

No caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre (II) e chumbo(II) as determinações foram efectuadas com a força iónica fixada a 0,3 M com nitrato de potássio e a concentração do ião principal fixado a 10^{-4} M, enquanto que as determinações com o eléctrodo sensível ao catião cádmio(II) a concentração foi fixada a $9,74 \times 10^{-4}$ M e a força iónica a 0,1 M.

O estudo da extensão das interferências dos aniões

cloreto de brometo nos eléctrodos em estudo foi realizada de forma semelhante à descrita para as espécies catiónicas, fixando em todos os casos estudados a força iónica a 0,2 M com nitrato de potássio.

O coeficiente de selectividade potenciométrco $K^{POT}_{X,Y}$ é definido, supondo que em solução estão somente presentes o ião principal (X) e o interferente (Y), pela equação equação de Nikolsky |204, 205|:

$$E = \text{const} + 2303\ (RT/Z_X\ F)\ \log\ |a_X + K^{POT}_{X,Y}\ a_Y^{\ Z_X/Z_Y}| \qquad (2.2.5.1)$$

em que E é o valor experimental da diferença de potencial (mV), R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura termodinâmica (em K), F a constante de Faraday, a_X e a_Y as actividades do ião primário e do ião interferente, respectivamente, e Z_X e Z_Y as respectivas cargas (com sinal).

Quando a determinação se realiza pelo método das soluções misturadas, o coeficiente de selectividade potenciométrico é determinado procurando a actividade do ião interferente (a_Y) que, na ausencia do ião primário ($a_X = 0$), provoca a mesma diferença de potencial, (E_Y), que quando o eléctrodo está mergulhado numa solução que só contém uma quantidade determinada (a_X) do ião principal (E_X).

Nesta condições é

$$E_X = \text{const} + s \log a_X \qquad (2.2.5.2)$$

e

$$E_Y = \text{const} + s \log (K^{POT}_{X,Y}\ a_Y^{\ Z_X/Z_Y}) \qquad (2.2.5.3)$$

e, considerando a igualdade de potenciais referida anteriormente ($E_X = E_Y$), decorre das relações anteriores que

$$a_X = K^{POT}_{X,Y} \, a_Y^{Z_X/Z_Y} \qquad (2.2.5.4)$$

É conveniente sublinhar aqui que esta expressão (2.2.5.4), que aparece correntemente referida na literatura desde as primeiras publicações sobre eléctrodos selectivos de iões (por exemplo |206|), pressupõe que a parcela "const" e o declive que figuram na equação de Nikolsky (2.2.5.1), não sofrem qualquer alteração quando a variação de potencial é originada pela alteração da concentração do ião principal ou pela alteração da concentração da espécie interferente. Este facto nem sempre acontece como, por exemplo, foi por nós encontrado para eléctrodos sensíveis a halogenetos com suporte de resina condutora |4|.

Nos casos, como os estudados neste trabalho, em que as cargas do catião principal e do catião interferente são iguais ($Z_X = Z_Y = +2$), o valor do coeficiente de selectividade potenciométrico é dado pela razão das actividades do ião principal e do interferente; no caso presente esta razão é substituída pela razão de concentrações, uma vez qua as determinações foram realizadas a força iónica constante, caso em que os factores de actividade dos iões principais e interferentes são praticamente iguais |203|:

$$K^{POT}_{X,Y} = C_X/C_Y$$

Neste trabalho, a concentração do ião interferente que origina a mesma diferença de potencial que a concentração fixada do ião primário, foi determinada graficamente pela intersecção da extrapolação da parte da curva de resposta em que o eléctrodo é insensível ao ião interferente com a extrapolação da parte linear da curva de resposta do eléctrodo ao ião interferente.

2.3 - MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS

2.3.1 - APARELHAGEM

Nas determinações da diferença de potencial entre os eléctrodos usaram-se decimilivoltímetros da marca Orion, modelo 801 e 811, em ambos os casos ligados a comutadores de eléctrodos da mesma marca, modelo 605.

As determinações de velocidade de resposta dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) efectuaram-se utilizando um decimilivoltímetro Radiometer, modelo PHM 64, com registador da mesma marca, modelo Servograph REC 61; no caso dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II), usou-se um decimilivoltímetro da marca Beckman, modelo 4500, em conjunto com um comutador de eléctrodos da marca Fisher, modelo 157, e um registador Omniscribe, modelo 35117-5; no caso dos eléctrodos sensíveis a catião cádmio(II), usou-se um decimilivoltímetro da marca Orion, modelo 701, em conjunto com um comutador de eléctrodos de construção local com uma fonte de tensão interna |201| e um registador da marca Omniscribe, modelo 35117-5.

A maioria dos ensaios foi efectuada à temperatura de 25,0 ± 0,2° C, em vasos de paredes duplas, entre as quais circulava água termostatada a esta temperatura.

Os ensaios de determinação dos limites inferior de resposta linear e inferior de detecção, isto é, que envolviam soluções de concentrações baixas dos catiões cobre(II), chumbo(II) ou cádmio(II), foram efectuadas à temperatura ambiente, num vaso de teflon da marca Metrohm, modelo EA-1157-20.

Todas as determinações foram efectuadas agitando suavemente as soluções, para o que se usaram agitadores da marca Metrohm, modelo E 649, que se mostraram particularmente adquados à realização de determinações potenciométricas uma vez que não originavam campos magnéticos com intensidade capaz de

afectar a estabilidade das leituras de diferença de potencial.

A medição rigorosa de pequenos volumes de soluções, designadamente nas experiências de determinação do limite inferior de resposta linear, foi efectuada com uma microsseringa da marca Hamilton, modelo Microlab P.

2.3.2 - ELÉCTRODOS

Eléctrodos selectivos

As experiências da avaliação das características de funcionamento dos eléctrodos com suporte de resina condutora foram efectuadas usando simultaneamente, para efeito de comparação, eléctrodos da marca Orion, modelos 94-29, 94-82 e 94-48, sensíveis, respectivamente, aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) e um eléctrodo "Selectrode de Ruzicka^{R}", da marca Radiometer, modelo F 3012, activado com os sensores específicos fornecidos pelo fabricante para cada uma das espécies em estudo.

Nas titulações potenciométricas do anião sulfureto com catião prata(I) e com catião cádmio(II) nas soluções usadas na preparação do sensor para os eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II), usou-se um eléctrodo com suporte de resina condutora com sensor de sulfureto de prata de construção local |2|. Nas titulações das soluções padrões de nitrato de cádmio(II), usou-se um dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensível a este ião preparados durante este trabalho.

Nas medições de pH efectuadas durante as experiências destinadas ao traçado dos diagramas de Reilley, usou-se um eléctrodo da marca Philips, modelo GAH 110.

Na avaliação da extensão da interferência do anião cloreto nos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) usou-

-se um eléctrodo sensível ao referido anião da marca Orion, modelo 94-17 A.

Eléctrodos de referência

Como eléctrodos de referência, usaram-se vários eléctrodos AgCℓ/Ag de dupla junção da marca Orion, modelo 90-02--00 com solução de enchimento, marca Orion, ref. 90-00-02, no compartimento interior, a qual confere ao eléctrodo o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos; no compartimento exterior usaram-se soluções de nitrato de potássio ou de nitrato de sódio 0,1 M, conforme a força iónica das soluções em que eram utilizados era ajustada, respectivamente, com nitrato de potássio ou com perclorato de sódio.

No caso das determinações com o sistema de titulação automático da marca Radiometer, usou-se, como eléctrodo de referência, um eléctrodo saturado de calomelanos de dupla junção da mesma marca, modelo K 711, usando no compartimento exterior as mesmas soluções que se indicaram anteriormente para os outros eléctrodos de referência.

Controle e recuperação dos eléctrodos de referência

Os fios de prata dos eléctrodos de referência da marca Orion perdem com muita facilidade o depósito de cloreto de prata(I) superficial, deixando de apresentar o seu potencial nominal; este facto pode ser detectado efectuando medições simultâneas de potenciais de vários eléctrodos e tomando como referência um conjunto de valores semelhantes referentes a várias unidades.

Os eléctrodos defeituosos foram recuperados recobrindo o fio de prata, por via electrolítica, com cloreto de prata(I), para o que era necessário romper a sua fixação ao corpo do eléctrodo para assim o libertar do compartimento plástico interior.

Este procedimento só é aplicável aos eléctrodos de referência Orion, modelo 90-02-00, distribuídos em Portugal até ao fim de 1983, visto que nas unidades mais recentes o cabo condutor que estabelece o contacto eléctrico com o fio de prata que é usado como referência é aparentemente moldado no próprio compartimento interior.

2.3.3 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. ou semelhante, não tendo sido submetidos a qualquer purificação adicional. A água usada na preparação das soluções foi desionizada e destilada em vidro ou mesmo em quartzo.

A preparação da maioria das soluções foi efectuada por diluição de soluções padrão: nitrato de cobre(II) 0,100 M (Radiometer, ref. S 3546) cloreto de sódio (ampolas Titrisol, Merck, ref. 9945), brometo de sódio 0,100 M (Radiometer, ref. S 3526), perclorato de chumbo(II) 0,100 M (Orion, modelo 94-82-05) e nitrato de cádmio(II) 0,1 M, cuja concentração foi determinada rigorosamente por titulação potenciométrica com EDTA.

As soluções dos catiões zinco(II), cálcio e manganês(II) utilizadas na determinação da extensão das interferências, foram preparadas por pesagem e diluição rigorosa dos respectivos nitratos sólidos.

A calibração do eléctrodo de vidro utilizado no estudo da influência das variações do pH no potencial dos eléctrodos foi efectuada usando tampões de pH = 4,01 (Radiometer, ref. S 1316), 7,00 (idem, ref. S 1326) e 9,18 (idem, ref. S 1336).

3 - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Sempre que se desenvolve um novo eléctrodo ou se usa uma técnica de construção diferente para montar um eléctrodo, é essencial realizar a avaliação geral das suas características de funcionamento, uma vez que ela oferece uma visão da qualidade do eléctrodo e permite estabelecer os seus limites de aplicabilidade em termos globais. Compete, depois, ao utilizador, avaliar as potencialidades e limitações do eléctrodo em questão em cada situação concreta, isto é, nas condições em que o eléctrodo será utilizado, pois problemas ligados, por exemplo, com a complexidade da matriz podem influenciar de forma decisiva o seu comportamento.

Neste trabalho, fez-se a avaliação dos eléctrodos quanto às características de resposta já mencionadas em 2.2: parâmetros da recta de calibração, limites inferiores de resposta linear e de detecção, velocidades de resposta, variação do potencial de eléctrodos em função do pH e coeficientes de selectividade potenciométricos.

3.1 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

3.1.1 - REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO E ESTABILIDADE DA RESPOSTA

A estabilidade de resposta é uma das características das curvas de calibração que mais fortemente condiciona a utilização prática de um eléctrodo selectivo, na medida em que, numa determinada aplicação analítica determina, a frequência das calibrações ou impede a utilização do eléctrodo em potenciometria directa. São muito raros os casos em que o potencial de um eléctrodo selectivo, quando mergulhado numa solução do ião principal, se mantém sem variações apreciáveis (da ordem de alguns milivolts), durante vários dias; para aplicações em potenciometria directa considera-se satisfatório que a estabilidade de potencial se mantenha a menos de 1 mV por um período de várias horas. Quando tal não acontece, a aplicação do eléctrodo em potenciometria directa fica comprometida sendo a sua utilidade analítica limitada ao seu uso em métodos de adição ou como eléctrodo indicador em titulações potenciométricas.

A avaliação da reprodutibilidade do processo de construção tem interesse para se ficar a conhecer a extensão da variabilidade de propriedades dos eléctrodos construídos, que determina o tipo de estudo prévio que se tem de realizar quando se aplica um dado eléctrodo à resolução de um problema concreto e até o modo de utilização do eléctrodo.

No presente trabalho, estas características foram determinadas a partir do traçado repetido de curvas de calibração para várias unidades de cada eléctrodo.

Eléctrodo sensível ao catião cobre

Os resultados típicos referentes aos parâmetros

da calibração de quatro unidades, realizada repetidamente ao longo do tempo para avaliar o comportamento dos eléctrodos e a reprodutibilidade do processo de construção, são resumidos na Tabela 3.1.1.1.. Os resultados apresentados permitem concluir que as diferentes unidades apresentam diferenças de potencial de resposta de alguns milivolts, isto é, que a reprodutibilidade de construção é inferior à observada para os eléctrodos sensíveis ao catião prata(I) |2| e a halogenetos |4| construídos anteriormente por um processo semelhante. As diferenças entre os potenciais de resposta que as diferentes unidades apresentam, quando mergulhados em soluções da mesma concentração do ião principal, são principalmente devidas a oscilações nos valores dos potenciais normais e não provocadas por variações de declive, que se observou serem muito pequenas.

Estas diferenças de comportamento entre diferentes unidades não afectam, de forma nenhuma, a utilidade prática do eléctrodo sensível ao catião cobre(II) por nós construído, pois, considerando singularmente cada uma das unidades referidas na Tabela 3.1.1.1 a estabilidade da sua resposta durante largos períodos de tempos é muito boa; em certos casos, a variação observada foi de cerca de 1 mV durante quase 2 meses. Este comportamento nem sempre foi observado com os eléctrodos ensaiados ao longo deste trabalho, visto que se verificou que a estabilidade de resposta dependia fortemente dos cuidados postos na manutenção dos eléctrodos e das condições experimentais em que eles eram utilizados. Refira-se, desde já, que só se verifica uma boa estabilidade de resposta dos eléctrodos quando estes são condicionados em solução de EDTA 10^{-2} M e polidos com frequência (ver discussão adiante).

Em termos práticos, o eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) construídos por nós, desde que sujeitos a uma manutenção cuidada, apresentam uma boa estabilidade de potencial de resposta ao longo de um dia de trabalho; este facto

TABELA 3.1.1.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião cobre(II) de unidades preparadas[a]

Tempo (dias)	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}
	s	$E^{ob,c}$	R^e	
		Unidade A		
0	28,5	251,0	0,9998	194,1
3	28,5	251,4	6	194,2
6	27,8	250,3	0	194,7
7	28,0	251,9	0	195,9
7	28,1	251,9	80	195,5
8	28,0	252,5	92	196,6
10	28,3	251,4	8	194,9
13	28,3	252,1	82	195,5
15	27,8	249,2	98	193,7
20	28,4	249,6	3	192,9
21	28,6	250,6	0	193,4
		Unidade B		
0	27,8	248,7	0,9999	193,1
4	27,3	248,8	8	194,2
5	26,3	247,5	1	194,9
7	26,7	246,4	8	192,9
12	27,7	246,5	7	191,1
16	27,8	246,9	7	191,3

TABELA 3.1.1.1 (continuação)

Tempo (dias)	Calibração s	Calibração $E^{ob,c}$	Calibração R^e	$E^{b,d}$ 10^{-2}
		Unidade C		
0	27,0	248,5	0,9998	194,4
1	27,1	248,3	7	194,2
2	27,1	247,1	8	193,0
24	28,4	247,0	3	190,3
27	27,2	245,2	6	190,8
28	27,9	245,7	6	189,9
29	28,3	246,2	8	189,6
31	29,3	246,4	5	188,0
		Unidade D		
0	29,6	258,4	1,0000	199,3
1	28,6	257,7	1,0000	200,5
9	28,4	258,0	1,0000	201,2
49	29,1	258,4	1,0000	200,3
51	29,0	257,5	0,9999	199,4
52	28,5	257,3	8	200,2
53	28,5	257,1	8	200,0

a)Ensaios em soluções de força iónica I = 0,1 M em KNO_3

b)Relativo ao electrodo de referência utilizado.

c)Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula.

d)Valores correspondentes a $|Cu^{2+}| = 1,00 \times 10^{-2}$ M lido da calibração.

e)Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

permite que sejam utilizados, sem grandes limitações, em determinações por potenciometria directa do catião cobre(II), não sendo necessário recorrer a calibrações demasiado frequentes ou a métodos de adição.

A dependência entre a reprodutibilidade da resposta e o tratamento e condicionamento das membranas aparece frequentemente referida na literatura para eléctrodos sensíveis a catião cobre(II) com diversos tipos de construção |25, 57, 58, 81, 88|. O tratamento aconselhado varia, como seria de esperar, com o tipo de membrana utilizada na construção dos eléctrodos. Assim, é possível encontrar na literatura referências a diversos processos de condicionamento |25, 57, 58, 81, 88|; neste trabalho usou-se o sugerido por Ruzicka |81| para o respectivo Selectrode, em que o sensor é aplicado sobre grafite hidrofobizada, e que consiste em fazer o condicionamento por imersão em EDTA, não se tendo recorrido a processos mais sofisticados de condicionamento |57, 58, 88|, nomeadamente o de tratamento com EDTA (10^{-3} M) seguido de condicionamento em catião cobre(II), usado por Van der Meer |88| para microeléctrodos. Este último procedimento (que consiste em mergulhar o eléctrodo em EDTA ~ 10^{-3} M, lavando, depois, com solução de catião cobre(II) ~ 10^{-4} M até obter potencial constante) é muito provavelmente requerido neste caso por na construção de microeléctrodos ser muito mais difícil obter uma superfície sensora isenta de irregularidades, ocorrendo, assim, com mais facilidade, a retenção à superfície ou oclusão de pequenas quantidades de solução com a qual o eléctrodo esteve em contacto pela última vez. A análise global dos referidos resultados |25, 57, 58, 81, 88| aconselha que, para cada tipo de eléctrodo deve ser encontrado o processo de condicionamento mais conveniente, e sugere que, para um mesmo tipo de eléctrodo, o procedimento necessário pode ser diferente conforme a matriz e a concentração do ião principal em que o eléctrodo é utilizado. Por exemplo, no decurso deste trabalho, conclui-se que, contrariamente ao que sucede com os eléctrodos

com suporte de resina condutora, o comportamento do eléctrodo da marca Orion, modelo 94-26A, não era melhorado pelo condicionamento em EDTA, confirmando-se que o melhor processo de efectuar a manutenção da membrana deste eléctrodo é o polimento sugerido no respectivo manual de funcionamento |62|, comprovando-se assim observações efectuadas anteriormente |57, 81|.

A influência de vários tipos de tratamento é condicionante da membrana dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) com suporte de resina condutora é evidenciada pelos resultados típicos resumidos na Tabela 3.1.1.2, obtidos com a unidade D da tabela 3.1.1.1. Quando a superfície da membrana não foi renovada por polimento, as calibrações em dias sucessivos apresentavam flutuações aleatórias dos respectivos parâmetros. Estas diminuiram significativamente quando o eléctrodo foi polido periodicamente e condicionado entre ensaios numa solução de catião cobre(II) 10^{-3} M (parte inferior da tabela).

O condicionamento dos eléctrodos com suporte de resina condutora com EDTA, após polimento, é ainda mais eficaz, pois contribui para aumentar nitidamente a qualidade de resposta. Este processo também se mostrou eficaz em eléctrodos em que a constituição da membrana é muito diferente da usada no presente trabalho (por exemplo |81, 88|, não tendo sido apresentada até ao momento presente, porém qualquer interpretação detalhada do respectivo mecanismo.

O papel condicionante desempenhado pelo EDTA parece consistir na eliminação da retenção de catião cobre(II) à superfície da membrana, que pode ocorrer em extensão apreciável, com foi demonstrado recentemente por Pungor |25|. Esta interpretação é, em parte, sustentada pelos resultados obtidos ao longo deste trabalho com os eléctrodos com suporte de resina condutora e pelos resultados já anteriormente referidos |81, 88|. Tal como já se referiu, durante este trabalho não se observou que o condicionamento em EDTA tivesse qual-

TABELA 3.1.1.2

Efeito do polimento e condicionamento dos eléctrodos sobre as características das curvas de calibração[a,f].

Tempo (dias)	Calibração: s	Calibração: $E^{0\,b,d}$	Calibração: R^e	$E^{b,d}$ 10^{-2}
	Sem polimento entre os ensaios			
1	29,2	270,7	0,99998	212,3
4	28,0	265,9	4	209,8
5	27,7	263,2	87	207,8
6	28,6	262,9	94	205,7
7	31,6	268,7	5	205,4
11	29,6	263,7	86	204,1
	Após polimento e condicionamento em Cu^{2+} 10^{-3} M entre as calibraçoões			
1	29,1	248,2	0,99997	248,2
2	28,3	245,2	9	245,2
3	28,0	245,1	9	245,1
4	28,3	245,2	1,00000	245,2
9	28,3	246,6	9	246,6
10	28,3	245,0	8	245,0

a)Ensaios em soluções de força iónica I = 0,1 M em KNO_3.

b)Relativo ao electrodo de referência utilizado.

c)Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula.

d)Valores correspondentes a $|Cu^{2+}| = 1,00 \times 10^{-2}$ M lido da calibração.

e)Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

f)Os resultados referem-se à unidade D da tabela 3.1.1.1.

quer efeito benéfico em relação ao comportamento dos eléctrodos da marca Orion, modelo 94-26, o que, aliás, já tinha sido observado por outros autores |57, 81|. Esta diferença de comportamento é de atribuir ao facto da membrana destes eléctrodos ser muito mais compacta que a do Selectrode de Ruzicka ou a dos eléctrodos de resina condutora, como se pôde verificar pelas observações efectuadas por microscopia electrónica |207, 208|.

Por fim, é de destacar que a reprodutibilidade dos potenciais ao longo do tempo que se observa para os eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II) construidos por nós é boa, quando comparada com a do eléctrodo Orion 94-26, ensaiado muitas vezes simultaneamente. Não se observaram os problemas de falta de estabilidade encontrados com os eléctrodos construídos por Olson |1|, que usou também uma resina condutora como suporte do sensor sólido. A falta de qualidade de resposta deste último eléctrodo resulta, provavelmente, das deficientes características mecânicas da membrana: os problemas de adsorção de catião e retenção de soluções anteriormente referidos são acentuados, possivelmente, pela forma deficiente como o sensor foi fixado no suporte de resina condutora. A fixação usada não permite, por um lado, a renovação da membrana por polimento e, por outro, efectuar de forma eficiente as lavagens da superfície sensora entre os ensaios.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

Verificou-se que a estabilidade da resposta ao longo do tempo dos eléctrodos construídos é bastante inferior à referida anteriormente para os electrodos sensíveis ao catião cobre(II) e também de pior qualidade que a dos eléctrodos sensíveis ao catião prata(I) |2, 3| e halogenetos |4| estudados anteriormente. Os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) requerem, adicionalmente, para se manterem em razoá-

veis condições de funcionamento, um tratamento sistemático da membrana, dada a facilidade com que se deterioram as suas características de resposta.

Na tabela 3.1.1.3 apresentam-se os resultados obtidos, durante um período de quinze dias, em que se efectuou o traçado repetido de sucessivas curvas de calibração para dois eléctrodos com suporte de resina condutora, um eléctrodo comercial da marca Orion, modelo 94-82A, e um Selectrode de Ruzicka da marca Radiometer, ensaiados simultaneamente; durante este período, os eléctrodos foram polidos diariamente e mantidos a condicionar em soluções aproximadamente 10^{-3} M em nitrato de chumbo(II). Os resultados apresentados, que são típicos de entre muitos outros obtidos com várias unidades construídas e ensaiadas durante este trabalho, permitem concluir que os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II) apresentam uma reprodutibilidade de resposta ao longo do tempo semelhante à dos eléctrodos comerciais.

Verificou-se, ainda, uma menor reprodutibilidade dos valores do potencial dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) ao longo do tempo, quando comparada com outros eléctrodos de membrana cristalina sensíveis a outras espécies, a qual foi também detectada por Van der Linden |99|, para o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-82, e para um eléctrodo de membrana prensada por ele construído, por Ruzicka |135|, para o Selectrode, e por Pungor |109|, quando efectuou um estudo comparativo de diversos eléctrodos comerciais.

As variações de potencial que se observam para os eléctrodos com suporte de resina condutora não impedem, porém, a sua utilização em potenciometria directa, uma vez que as variações de potencial que apresentam durante períodos de tempo da ordem de algumas horas são geralmente inferiores a 1 mV; impõe-se, contudo, como medida de precaução, efectuar calibrações frequentes, já que estes eléctrodos apresentam por

TABELA 3.1.1.3

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião chumbo(II) de unidades preparadas e comerciais [a].

	Resina Condutora							
	Unidade A				Unidade B			
Tempo	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^e		s	$E^{0\,b,c}$	R^e	
0	29,0	126,1	0,9990	68,2	31,4	123,4	0,9993	70,6
1	28,7	123,5	0	66,1	30,2	125,8	6	65,4
4	27,7	117,8	7	62,3	29,9	121,3	5	61,4
5	28,5	124,6	84	67,7	29,3	124,4	3	65,8
6	28,0	116,8	0	60,8	30,0	120,8	7	60,8
7	27,5	118,6	4	63,6	30,3	123,5	0	63,0
8	28,7	119,1	9	61,7	30,2	121,4	7	61,0
11	28,3	118,4	2	61,7	30,8	122,7	6	61,1
12	26,6	112,4	2	59,3	30,1	122,1	6	61,9
13	27,9	122,5	5	66,7	30,1	122,6	6	62,5
15	27,3	118,8	4	69,2	29,5	122,7	7	63,9

TABELA 3.1.1.3 (continuação)

Tempo	Electrodo ORION modelo 94-82				RADIOMETER SELECTRODE			
	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^e		s	$E^{0\,b,c}$	R^e	
0	30,1	-68,3	0,9990	-128,4	28,8	143,0	0,9996	85,4
1	30,0	-73,7	9	-133,7	29,3	136,1	9	77,4
4	29,0	-78,5	8	-136,6	28,1	136,4	9	80,1
5	28,9	-77,3	7	-136,6	27,1	140,6	8	86,5
6	29,3	-79,1	9	-137,8	28,2	136,8	9	80,5
7	28,5	-80,1	8	-139,2	28,3	136,7	9	80,1
8	30,1	-77,5	9	-137,7	29,1	137,3	9	79,1
11	30,4	-73,0	9	-133,9	28,3	138,7	9	81,6
12	30,3	-73,3	9	-133,9	28,3	137,9	5	81,2
13	29,8	-76,1	9	-135,9	29,3	140,3	9	81,7
15	29,7	-76,8	9	-136,3	28,1	139,7	9	83,5

a)Ensaios em soluções de força iónica I = 0,1 M em KNO_3.

b)Relativo ao electrodo de referência utilizado.

c)Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula.

d)Valores correspondentes a $|Pb^{2+}| = 1,00 \times 10^{-2}$ M lido da calibração.

e)Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

vezes um comportamento algo aleatório (verificou-se a ocorrência de fases de funcionamento deficiente sem que tenha sido possível encontrar qualquer justificação para o facto).

A avaliação sistemática do comportamento dos eléctrodos ao longo do seu tempo de vida permitiu detectar que os eléctrodos de resina condutora, logo depois da sua construção requerem um período longo de condicionamento, de cerca de quatro dias, realizado como já se referiu, até apresentarem características de funcionamento aceitáveis; para os eléctrodos da marca Orion, modelo 94-28A, quando ensaiados logo após a sua entrega pelo fornecedor, foi detectado um comportamento análogo. Esta necessidade de condicionamento prolongado dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) tem sido observada para vários tipos de eléctrodos |87, 97, 99, 109, 135| havendo casos em que o período de condicionamento se prolongou até cerca de 8 dias |102|. Date |97| e Rechnitz |87| apresentaram como justificação para este comportamento, a presença de sulfato de chumbo(II) na membrana, comprovada por estudos recentes de Cheng |108| e Pungor |104|, o que está em bom acordo com as nossas observações ao longo deste trabalho. Na realidade, por um lado, os eléctrodos de resina condutora adquiriam mais rapidamente boas características de funcionamento quando, após a construção, eram inicialmente condicionados em água e, posteriormente, em solução de catião chumbo(II) do que quando eram desde o início condicionados numa solução deste catião. Por outro lado, verificou-se que o Selectrode de Ruzicka não necessitou de mais de 24 horas de condicionamento, o que resulta de o sensor, aplicado sobre grafite hidrofobizada como uma camada extremamente fina, ser, neste caso, bastante acessível, o que permite a solubilização do sulfato de chumbo(II) com facilidade.

As deficiências de estabilidade de resposta observadas nos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), estudados neste trabalho podem ser atribuíveis à facilidade com que a superfície da membrana se oxida, o que ocorreria quer quando

exposta ao ar quer quando em solução |104, 108|. A instabilidade da resposta foi observada, de forma mais nítida, nos eléctrodos com suporte de resina condutora que nos eléctrodos da marca Orion, modelo 94-82, apesar da mistura sensora ser a mesma (se bem que em proporções molares diferentes). Esta diferença de comportamento justifica-se pelo facto das partículas de sensor se encontrarem aglutinadas muito mais fortemente na membrana do eléctrodo Orion, o que as torna menos acessíveis à oxidação.

Uma vez que com os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) com suporte de resina condutora se observa, para uma mesma unidade, uma certa variação de potencial de resposta ao longo do tempo, não é de estranhar, que ocorra uma baixa reprodutibilidade de resposta entre diferentes unidades. As diferenças de potencial de resposta quando várias unidades são ensaiadas numa mesma solução do ião principal, podem ser da ordem de 30 milivolts relativamente ao mesmo eléctrodo de referência. Este comportamento é, contudo semelhante ao referido na literatura por Mascini |96| e Koebel |48| para outros eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II).

Eléctrodo sensível ao catião cádmio(II)

Após uma fase inicial de condicionamento, os eléctrodos de resina condutora sensíveis a catião cádmio(II) apresentam uma boa estabilidade dos potenciais ao longo do tempo, semelhante à observada para o eléctrodo Orion modelo 94-48 e o Selectrode de Ruzicka, como se pode concluir pelos resultados contidos na Tabela 3.1.1.4. Nesta Tabela apresentam-se os resultados típicos obtidos simultaneamente para dois eléctrodos com suporte de resina condutora (unidades A e B) e para os dois eléctrodos comerciais referidos.

A análise do comportamento dos eléctrodos ao longo do tempo, incluiu o traçado de duas curvas de calibração por dia correspondendo a ensaios que distam entre si de algumas

TABELA 3.1.1.4

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião cádmio(II) de unidades preparadas e comerciais[a]

	Resina Condutora							
	Unidade A				Unidade B			
Tempo	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^e		s	$E^{0\,b,c}$	R^e	
0	32,5	-49,4	0,9990	-114,4	32,7	-23,5	0,9999	-88,9
0	32,3	-48,1	9	-114,6	33,2	-23,1	7	-89,6
1	34,0	-46,4	8	-114,5	32,5	-25,5	7	-90,4
1	33,9	-46,8	6	-114,5	33,0	-22,8	8	-89,9
4	33,3	-49,1	9	-115,7	32,9	-25,2	7	-90,9
4	32,6	-49,6	5	-114,9	31,8	-27,0	3	-90,6
5	33,1	-49,3	4	-115,5	32,0	-25,5	5	-89,5
5	32,2	-50,6	5	-115,0	31,9	-26,6	4	-90,3
7	30,2	-51,4	0	-111,8	30,9	-29,7	7	-91,6
7	32,5	-46,7	0	-111,7	31,1	-29,2	5	-91,4
8	31,3	-49,9	7	-112,6	31,8	-28,1	7	-91,7
8	31,4	-49,4	4	-112,3	30,6	-30,5	3	-91,7
11	32,8	-48,4	4	-114,0	31,4	-28,0	9	-90,8
11	32,2	-48,6	0	-113,1	30,7	-28,6	9	-90,0
12	33,0	-49,9	4	-115,8	30,3	-29,9	7	-90,5
12	33,0	-49,4	9	-115,5	31,1	-28,2	4	-90,4
14	33,4	-48,0	8	-114,8	32,1	-27,0	8	-91,1
14	33,1	-48,3	3	-114,5	31,8	-27,4	6	-90,9
15	33,6	-46,8	0	-114,0	32,1	-27,3	0	-91,5
15	33,1	-48,2	7	-114,5	32,3	-26,2	3	-90,7

TABELA 3.1.1.4 (continuação)

Tempo	Electrodo ORION modelo 94-48				RADIOMETER SELECTRODE			
	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}	Calibração			$E^{b,d}$ 10^{-2}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^e		s	$E^{0\,b,c}$	R^e	
0	31,9	-69,3	0,9993	-133,1	32,6	121,9	0,9993	56,8
0	32,5	-67,6	3	-132,6	31,9	120,9	3	57,1
1	32,6	-66,2	5	-131,4	31,8	120,3	3	56,6
1	32,1	-67,6	3	-131,9	32,3	121,8	2	57,1
4	32,9	-66,2	0	-132,0	32,4	122,6	85	57,9
4	31,7	-68,3	1	-131,6	32,5	123,0	3	57,9
5	33,2	-68,6	1	-135,0	32,2	120,0	88	55,7
5	32,9	-69,3	0	-135,1	31,9	119,0	87	55,2
7	32,7	-68,8	5	-134,1	32,1	120,2	5	56,1
7	31,9	-70,4	3	-134,1	32,2	120,7	3	56,3
8	32,4	-68,4	4	-133,3	32,0	121,2	8	57,2
8	31,9	-69,2	4	-133,0	32,2	120,6	0	56,1
11	32,2	-68,8	4	-133,0	31,2	114,6	3	52,4
11	32,5	-68,6	6	-132,9	31,2	114,6	5	52,3
12	32,5	-68,3	4	-133,2	31,7	115,9	88	52,5
12	31,9	-69,0	3	-132,8	31,5	113,8	78	50,9
14	32,2	-68,1	2	-132,5	31,9	115,6	59	51,8
14	32,1	-68,0	1	-132,3	32,3	116,5	75	51,9
15	32,1	-68,7	6	-132,8	30,0	112,4	66	52,4
15	31,9	-68,6	4	-132,5	29,6	111,4	65	52,2

a)Ensaios em soluções de força iónica I = 0,1M em KNO_3.

b)Relativo ao electrodo de referência utilizado.

c)Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula.

d)Valores correspondentes a $|Cd^{2+}| = 1,00 \times 10^{-2}$ M lidos da calibração.

e)Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

horas durante quinze dias. A sua comparação permitiu concluir que as variações máximas de potencial durante um período de algumas horas são da ordem de 1 mV, o que permite prever que os eléctrodos com suporte de resina condutora possam ser utilizados na medida directa da concentração (ou actividade) de catião cádmio(II) livre sem ser necessário recorrer a calibrações demasiado frequentes.

Este comportamento dos eléctrodos sensíveis a cádmio(II) com suporte de resina condutora só se verifica quando se efectua um polimento diário das membranas, preferencialmente ao fim do seu uso, seguido de condicionamento em soluções de catião cádmio(II) até à utilização seguinte.

Caso os eléctrodos sejam utilizados em condições experimentais diferentes das usadas no traçado das curvas de calibração, como, por exemplo, em soluções muito ácidas ou alcalinas ou, ainda, na presença de espécies interferentes (ver discussão mais adiante), a boa estabilidade referida anteriormente já não se observa. Este comportamento é semelhante ao observado por Gardiner |154|, que ao efectuar estudos sobre a formação de complexos de catião cádmio(II) em águas naturais com um eléctrodo de catião cádmio(II) da marca Orion, modelo 94-48, observou, em dias sucessivos, diferenças no potencial de cerca de 8 mV. Diferenças tão grandes nunca foram encontradas para o referido eléctrodo (ou outro qualquer) durante o presente trabalho, desde que a membrana fosse devidamente condicionada (incluindo polimento prévio) depois do eléctrodo ter sido usado em soluções que a pudessem deteriorar.

O comportamento observado para os eléctrodos com suporte de resina condutora e para os eléctrodos comerciais ensaiados simultaneamente não difere muito do referido na literatura para diversos tipos de eléctrodos sensíveis a catião cádmio(II): Pungor |142|, num estudo sistemático das características de funcionamento de vários eléctrodos comerciais, também observou variações do potencial dos eléctrodos sensí-

veis a catião cádmio(II) ao longo do tempo, da ordem de grandeza dos obtidos por nós, mesmo quando os eléctrodos eram ensaiados em soluções tamponadas (no caso do eléctrodo da marca TOA modelo Cd 125 a variação de potencial era mesmo superior). Resultados semelhantes são também apontados por Ruzicka |143|, para o Selectrode, e por Van der Linden |144|, para os eléctrodos de membrana prensada construídos por ele.

O comportamento dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) de que são típicos os resultados contidos na Tabela 3.1.1.4 só se observa quando, após a construção, os eléctrodos com suporte de resina condutora são submetidos a um período de condicionamento de 1 a 3 dias, que também se verificou ser necessário para os eléctrodos da marca Orion, modelo 94-48A, quando recebidos do fornecedor supostamente sem qualquer utilização. Contudo, quando se interrompe a utilização dos eléctrodos de resina condutora e da marca Orion, o seu condicionamento por um período de 24 horas é suficiente para retomarem as respectivas características de funcionamento. Este comportamento é semelhante ao indicado na literatura para outros eléctrodos sensíveis ao catião cádmio, não se tendo contudo encontrado referências à necessidade de longos períodos de condicionamento, como no caso dos sensíveis ao catião chumbo(II), excepto para eléctrodos de membrana heterógenea construídos por Date |158|.

Quanto à reprodutibilidade de resposta entre diferentes unidades, para os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a catião cádmio(II), o comportamento é semelhante ao já referido para eléctrodos de construção identica sensíveis a catião chumbo(II), observando-se diferenças de potencial de resposta elevados que podem chegar a ser de mais de 30 mV.

Quanto à estabilidade da resposta os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a catião cádmio(II) são superiores aos electrodos sensíveis ao catião chumbo(II), num

ca se tendo observado o comportamento aleatório que por vezes estes últimos apresentam.

3.1.2 - LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO

Devido à reduzida solubilidade dos sensores sólidos utilizados na construção das membranas, os eléctrodos selectivos de membrana cristalina apresentam geralmente valores para o limite inferior de resposta linear e para o limite inferior de detecção bastante inferiores aos restantes eléctrodos selectivos, designadamente aos eléctrodos de condutor móvel. Tais características permitem efectuar determinações em soluções muito diluídas do ião principal embora tais determinações requeiram, para a sua execução, condições experimentais compatíveis com a manipulação de soluções de baixo nível de concentrações, como ainda recentemente se fez notar para o eléctrodo sensível ao catião prata(I) com suporte de resina condutora |209|.

O valor do limite inferior de resposta linear de um eléctrodo selectivo de membrana cristalina, é, em teoria, tanto menor quanto menor for a solubilidade do material sensor presente na membrana; na maioria dos casos, porém, os valores experimentais do parâmetro, quando determinados por calibração directa, são largamente superiores aos previstos teoricamente e dependem das condições em que as determinações são realizadas. Neste caso, é frequente encontrar uma larga discrepância entre os diferentes valores referidos na literatura para o parâmetro e, muitas vezes, não se pode atribuir a estes valores um significado preciso, devido à ausência de indicações detalhadas sobre o modo como os resultados foram obtidos.

As diferenças entre os vários valores do limite in

ferior de resposta linear que se podem encontrar referidos na literatura para um determinado tipo de eléctrodos são ainda mais acentuados quando se consideram valores obtidos a partir de curvas de calibração com soluções preparadas por diluições sucessivas de uma solução mais concentrada de ião principal com outras em que no seu traçado se usaram soluções tampões de catião metálico em que o valor da concentração livre é condicionado por equilíbrios de complexação. Uma vez que não é lícita a comparação dos resultados de curvas de calibração obtidas pelos dois processos e que a calibração com tampões metálicos não é correntemente utilizada para fins analíticos não se considera neste trabalho a determinação do limite inferior de resposta linear por este processo.

As recomendações da IUPAC |204, 205|, ao sugerirem que a indicação de uma determinada característica de funcionamento seja acompanhada pela descrição detalhada das condições experimentais em que as determinações foram efectuadas, visam, em certa medida, obviar este tipo de limitações. De acordo com esta recomendação procurar-se-á, ao longo deste trabalho, caracterizar cuidadosamente as condições experimentais em que as determinações dos valores do limite inferior de resposta linear e do limite inferior de detecção foram efectuadas, bem como o tratamento prévio a que se submeteram os eléctrodos. Essas condições incluiram esforços no sentido de se obter a máxima exactidão nas concentrações, para o que se tentou minimizar o efeito da adsorção dos catiões à superfície dos vasos (usando um vaso de teflon), obter o máximo rigor possível nas medições de volume das soluções de ião principal (usando uma microsseringa de elevada precisão), e eliminar a presença de vestígios do ião principal ou de eventuais interferentes (usando reagentes de elevada pureza, principalmente os sais usados no ajuste da força iónica).

Efectuou-se, paralelamente, a determinação do valor destes parâmetros para os eléctrodos da marca Orion, usando rigorosamente as mesmas condições experimentais (por vezes os

ensaios foram até realizados simultaneamente), o que permitiu obter, para os eléctrodos comerciais, valores destas grandezas em condições verdadeiramente equivalentes às dos eléctrodos que se construiram, o que nem sempre se pode garantir para os valores referidos na literatura, que por vezes diferem entre si de mais de 100 vezes.

Eléctrodo sensível a catião cobre(II)

Os eléctrodos usados nas determinações do limite inferior de resposta linear foram cuidadosamente preparados antes de serem usados em soluções muito diluídas: efectuou-se um polimento profundo da membrana seguido de condicionamento por várias horas em solução de catião cobre(II) aproximadamente 10^{-7} M, e lavagem com água. Os eléctrodos foram deixados a estabilizar em solução de electrólito inerte usado para fixar a força iónica (preparado a partir de nitrato de potássio trirrecristalizado); para realizar a calibração aumentou-se a concentração de catião cobre(II) por adição de soluções deste catião de concentração apropriada.

O valor limite inferior de resposta linear da curva de calibração obtida desta forma é de cerca de 10^{-7} M (fig. 3.1.2.1), o que se pode considerar um valor bom para eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), quando comparado com o obtido por outros autores para eléctrodos sensíveis à mesma espécie quer comerciais quer de fabrico próprio. A literatura contém numerosas indicações a valores compreendidos no intervalo 10^{-5} a 10^{-6} M |1, 21, 25, 28, 30, 32, 39, 45, 88, 87, 92|, sendo muito raro encontrar referidos valores inferiores a 10^{-6} M; são excepções valores indicados por Johanson |57|, Gulens |56| e Oglesby |210|, obtidos para eléctrodos da marca Orion, modelo 94-26, para o qual o fabricante indica um valor de 5×10^{-7} M |62|. Este eléctrodo, quando ensaiado durante este trabalho simultaneamente com os eléctrodos de resina condutora, também apresentou um valor de cerca de 10^{-7} M para o limite inferior da resposta linear. O valor mais baixo encon

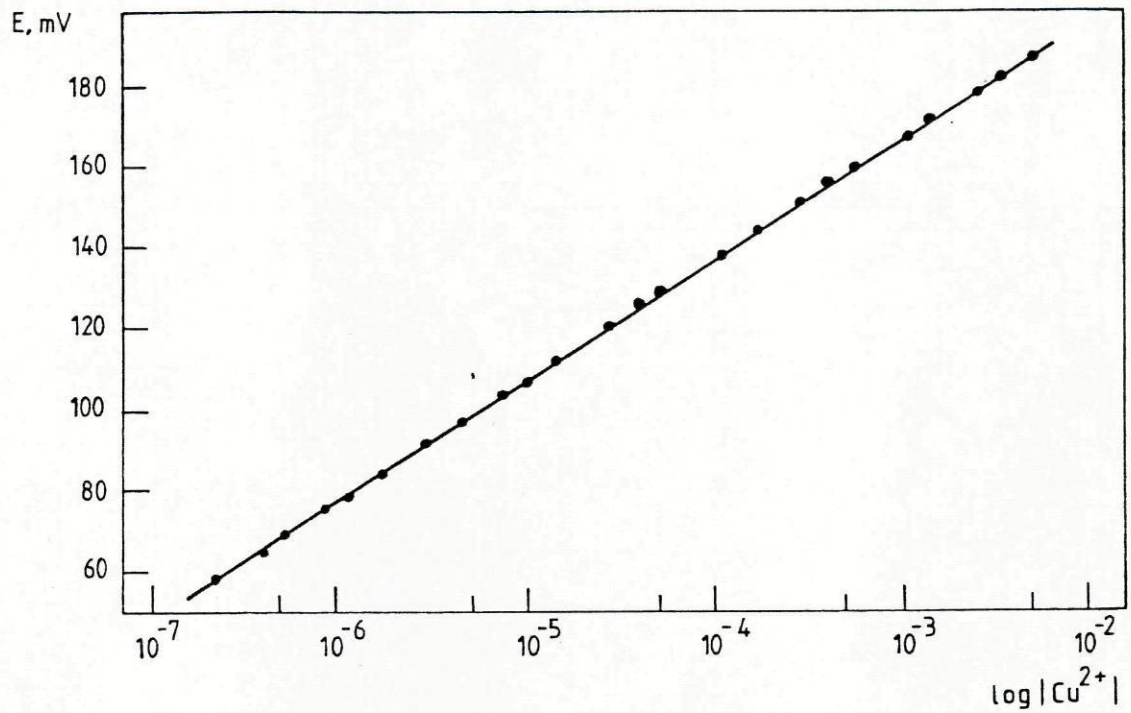


Fig. 3.1.2.1- Curva de calibração típica para a resposta do eléctrodo de resina condutora sensível a catião cobre(II) em soluções de nitrato de cobre(II) (força iónica fixada a I=0,1**M** com nitrato de potássio)

trado na literatura para esta grandeza, cerca de 10^{-8} M é referido por Blaedel |90| para um microeléctrodo de fluxo, mas foi obtido, muito provavelmente, devido às condições muito favoráveis do ensaio (um sistema de fluxo como era o usado permite uma constante lavagem da membrana e a renovação contínua da solução em contacto com ela). A comparação efectuada quanto aos valores do limite inferior de resposta linear entre os eléctrodos com suporte de resina condutora e outros eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) construídos até ao momento cujos resultados são referidos na literatura, permite concluir ser o eléctrodo por nós construído dos que apresenta um valor mais baixo para o referido parâmetro, juntamente com o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-29. Por outro lado, é de sublinhar que o eléctrodo de resina condutora por nós construído apresenta para limite inferior de resposta linear um valor de cerca de 100 vezes inferior ao do eléctrodo, também com suporte de resina condutora, montado por Olson |1|.

A dependência já referida entre o limite inferior de resposta linear e as condições experimentais em que a sua determinação é efectuada retira algum significado às comparações anteriormente estabelecidas e certamente, em muitos casos, as diferenças observadas não são exclusivamente atribuíveis às características intrínsecas dos eléctrodos. Efectivamente, durante este trabalho, não se observou sempre uma perfeita reprodutibilidade de comportamento a este nível de concentrações: por vezes, quer para os eléctrodos de resina condutora, quer para os eléctrodos da marca Orion ensaiados simultaneamente, obtiveram-se curvas de calibração com desvios de linearidade para valores da concentração mais elevados que os indicados atrás. Não foi possível diagnosticar as causas deste comportamento, mas elas estavam certamente ligadas às condições experimentais usadas nas determinações, pois o efeito era observado igualmente em todos os eléctrodos usados simultaneamente num ensaio.

Além de causas ligadas às condições experimentais em que se realizam os ensaios, outras causas têm sido apontadas para justificar os valores elevados do limite inferior de resposta linear dos eléctrodos sensíveis a catião cobre(II), como, por exemplo, a oxidação da membrana pelo oxigénio dissolvido nas soluções, que provocaria libertação de catião cobre(II) |39, 58| e originaria, obviamente, valores elevados para o potencial. Se o problema fosse este, seria resolvido ou atenuado por desoxigenação das soluções em que os eléctrodos eram ensaiados, mas o facto não se confirmou neste trabalho, uma vez que se efectuaram as determinações sem desoxigenar as soluções e se obtiveram valores para o limite inferior de resposta linear muito mais baixos que a maioria dos referidos na literatura. Esta observação está de acordo com outra realizada recentemente por Pungor |25| que concluiu que a desoxigenação das soluções não diminui significativamente a quantidade de catião cobre(II) libertada pela membrana para a solução.

Para provocar a diminuição de extensão da oxidação têm sido propostos diversos agentes redutores, como o formaldeido |59| (que, por outro lado, foi também apontado como uma fonte de interferências |30|, ou o ácido ascórbico, um redutor mais forte usado em soluções de anião sulfureto |2|, este último composto parece ser eficiente, mas origina a redução do catião cobre(II), sentida nomeadamente a baixas concentrações do catião |59|. Adicionalmente, a presença de um antioxidante forte nas soluções em que os eléctrodos são utilizados, pode ainda provocar a redução de um dos catiões metálicos que constituem os sais presentes na membrana e provocar a alteração da sua composição, como se demonstrou ocorrer |211| com eléctrodos com suporte de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I).

Certos autores têm apresentado, para explicar os desvios de linearidade que se observam a baixas concentrações do catião cobre(II), razões que se ligam com a composição da

membrana. Van der Linden |42| aponta como causa dos desvios de linearidade a presença, na membrana, de hidroxissais formados quando se efectua a preparação do sensor por processos semelhantes aos usados neste trabalho: a adição da solução de catião cobre(II) e prata(I) à solução de sulfureto fortemente alcalina provocaria oclusão de hidroxissais no sólido. Como estes são mais solúveis que o sulfureto de cobre(II), libertam-se da membrana com facilidade, principalmente quando os eléctrodos são ensaiados em soluções muito diluídas de catião cobre(II). No sentido de obviar esta possível deficiência Buck |212| sugeriu que a preparação do precipitado fosse efectuada passando sulfureto de hidrogénio gasoso através de uma solução ácida dos catiões. Não parece, porém, muito razoável atribuir à formação de hidroxissais a responsabilidade pelos desvios da linearidade observados, pois o condicionamento do eléctrodo após a construção promoveria a sua eliminação da superfície da membrana. Os resultados obtidos com os eléctrodos com suporte de resina condutora suportam esta ideia, pois apesar das membranas terem sido construídas com sólidos preparados por precipitação em meio alcalino, que favorece a formação de hidroxissais, obteve-se uma ampla zona de resposta linear.

Não se indica, para os eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II) (bem como para os eléctrodos comerciais também estudados), o valor do limite inferior de detecção, uma vez que como a definição deste parâmetro, segundo as recomendações da IUPAC |204, 205| pressupõe a definição experimental de uma zona em que a variação de concentração de catião cobre(II) não origine qualquer variação do potencial dos eléctrodos, e que não pode ser obtida no presente caso (ver fig. 1). A sua obtenção exigiria medições em soluções mais diluídas de catião cobre(II), o que requeriria o uso de tampões metálicos para fixar a concentração do catião. Como na utilização analítica corrente de eléctrodos selectivos só raramen-

te se usa este processo de preparação de soluções, não pareceu valer a pena realizar determinações a níveis de concentração tão baixos.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

São particularmente importantes, no caso do eléctrodo selectivo para catião chumbo(II), as limitações e dificuldades anteriormente referidas para as determinações do limite inferior de resposta linear, designadamente as inerentes à adsorção do catião chumbo(II) à superfície dos mais diversos materiais |213|, tanto mais significativa quanto menor é a concentração do catião na solução.

Quando se tomaram as precauções devidas para minimizar a referida adsorção, obtiveram-se curvas de calibração como a da fig. 3.1.2.2 a que corresponde valores do limite inferior de resposta linear de cerca de 4×10^{-6} M e de limite inferior de detecção, definido de acordo com as sugestões da IUPAC |204, 205|, de cerca de 10^{-6} M.

Estes valores são da ordem de grandeza dos melhores que se podem encontrar referidos na literatura para eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) com o mesmo sensor, para as condições experimentais utilizadas nomeadamente os valores indicados por Van der Linden |99| e Hirata |136, 137|, e ainda o valor sugerido pelo fabricante dos eléctrodos da marca Orion, modelo 94-82 nos respectivos manuais de funcionamento |96, 100|, que foi confirmado por nós durante este trabalho. Em geral, os valores encontrados na literatura para o limite inferior de resposta linear dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) são mais elevados, da ordem de 10^{-5} M, como os referidos por Rechnitz |87|, Hirata |97| e Mascini |96|, ou mesmo ainda mais elevados (cerca de 10^{-4} M), como o indicado por Ruzicka |135| para o Selectrode activado com um sensor muito semelhante ao usado por nós na construção dos eléctrodos com suporte de resina condutora, ou o obtido por Pungor |104| para

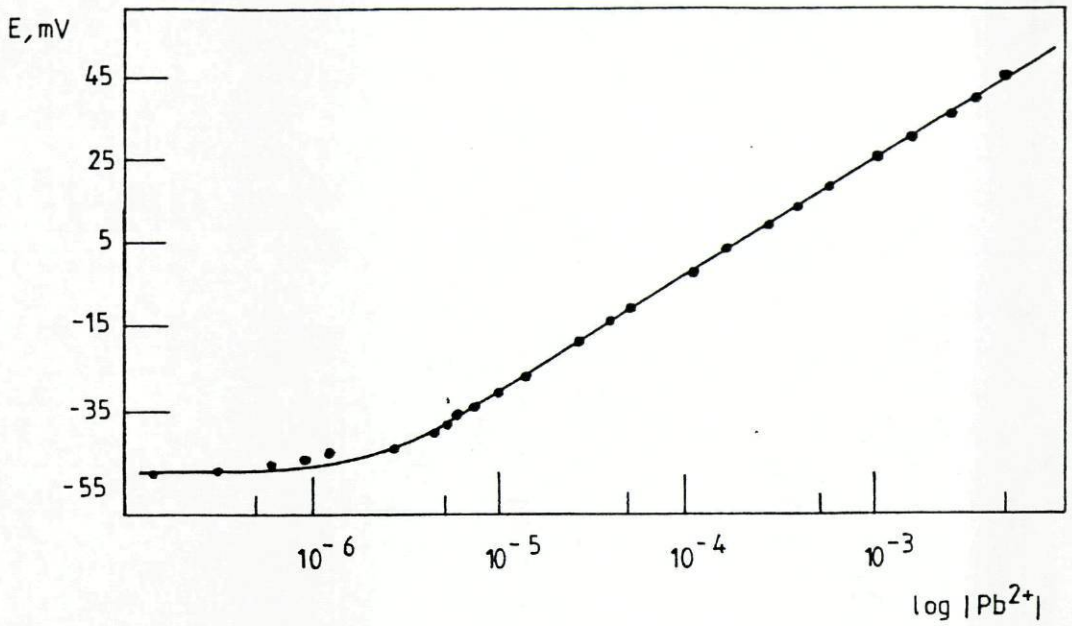


Fig. 3.1.2.2- Curva de calibração típica para a resposta do eléctrodo de resina condutora sensível a catião chumbo(II) em soluções de nitrato de chumbo(II) (força iónica fixada a I=0,1**M** com nitrato de potássio)

um eléctrodo de membrana prensada.

Com os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) observa-se, tal como no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), que os valores limite inferior de resposta linear dependem fortemente do condicionamento prévio da membrana, sendo neste caso o efeito menos surpreendente se tivermos em conta a facilidade com que o catião é adsorvido à superfície dos mais diversos materiais |213| e, portanto, também nas paredes do próprio eléctrodo e à superfície da membrana.

O procedimento adoptado para operar com o eléctrodo em soluções muito diluídas de catião chumbo(II) visa, fundamentalmente, eliminar esta adsorção e consistiu em lavar o eléctrodo durante alguns minutos numa solução de EDTA, desig nadamente à membrana e a parte do corpo do eléctrodo que nos ensaios subsequentes é mergulhada na solução, antes de o polir e o condicionar numa solução do catião chumbo(II) com uma concentração muito baixa, próxima do intervalo de concentrações em que o eléctrodo vai ser utilizado. Estas precauções, que se mostraram indispensáveis sempre que se utilizam estes eléctrodos em soluções diluídas da espécie principal, não evitam contudo que os eléctrodos apresentem, por vezes, um comportamento inesperado com desvios do comportamento Nernstiano para valores da concentração que chegam a ser cerca de 10 vezes mais elevados que os referidos anteriormente.

Os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) com suporte de resina condutora apresentam valores muito elevados para o limite inferior de resposta linear quando ensaiados logo a seguir à sua construção. Este comportamento pode ser justificado pela presença de sulfato de chumbo(II) e óxido de chumbo(II) formado à superfície da membrana, na fase de construção, por oxidação (que serão removidos pelo condicionamento prolongado referido anteriormente), originando que ocorra um aumento significativo de concentração de catião chumbo(II) à superfície do eléctrodo, por solubilização do sulfato chum

bo(II), quando se põe o eléctrodo em utilização. Também ocorrem valores elevados para o limite inferior de resposta linear dos eléctrodos de resina condutora quando se utilizam eléctrodos com membranas envelhecidas, isto é, sem que a superfície tenha sido tratada por polimento, comportamento este que pode, de novo, ser atribuido à já referida oxidação da membrana. Um comportamento semelhante a este foi observado por Pungor |104|, para eléctrodos por ele construídos, o qual o autor também atribui à oxidação da membrana sensora.

Electrodos sensíveis ao catião cádmio(II)

Na fig. 3.1.2.3 representa-se uma curva de calibrações típica para um eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a catião cádmio(II), a que corresponde o valor de 10^{-5} M para o limite inferior de resposta linear e o valor de 2×10^{-6} M para o limite inferior de detecção; ensaios efectuados simultaneamente com o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-48A forneceram resultados semelhantes.

Estes valores que não diferem muito de outros valores indicados na literatura para outros eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) que, tal como os eléctrodos com suporte de resina condutora, usam como sensor mistura de sulfureto de cádmio(II) e sulfureto de prata(I) |142, 146, 154, 157, 158, 197|, sendo mesmo em alguns casos superiores |87, 142, 145|.

Tal como para os eléctrodos referidos anteriormente, também para o eléctrodo sensível ao catião cádmio(II), o processo de tratamento e condicionamento da membrana é importante, influindo significativamente na extensão da zona de resposta linear. Concluiu-se ser suficiente, para obter resultados satisfatórios, efectuar, antes das determinações, um polimento seguido de uma lavagem prolongada dos eléctrodos em água.

À semelhança do que se observou com os eléctrodos sensíveis a catiões cobre(II) e chumbo(II), estes eléctrodos

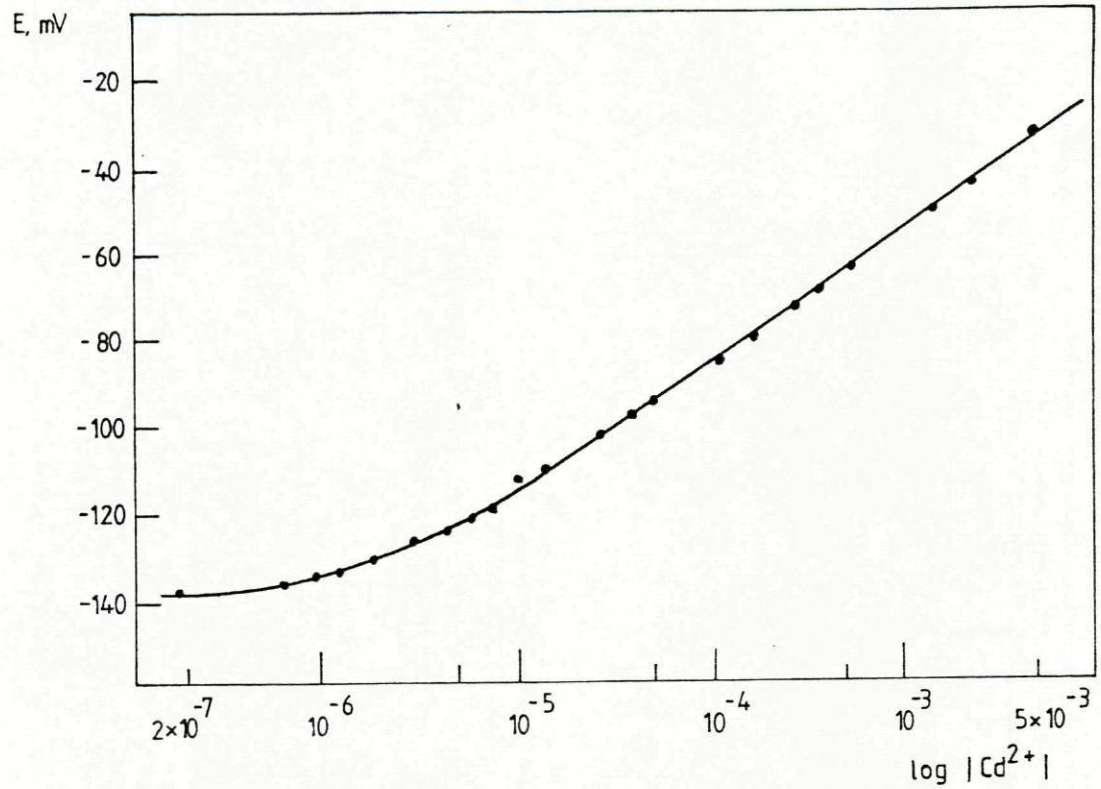


Fig. 3.1.2.3- Curva de calibração típica para a resposta do eléctrodo de resina condutora sensível a catião cádmio(II) em soluções de nitrato de cádmio(II) (força iónica fixada a I=0,1M com nitrato de potássio)

apresentaram, por vezes, sem se poderem apontar as causas do facto com clareza, desvios de linearidade para valores de concentração superiores aos anteriormente referidos. Para repor as condições óptimas de funcionamento dos eléctrodos verificou-se ser suficiente repetir as operações de polimento e condicionamento já descritas.

3.1.3 - DECLIVE

Um valor do declive da zona de resposta linear da curva de calibração coincidente com o esperado teoricamente a partir da equação de Nernst é, em geral, considerado como um sintoma de funcionamento aceitável do eléctrodo. Sob o ponto de vista prático, tem interesse saber qual a extensão de variação do declive do eléctrodo ao longo do tempo, já que a constância deste parâmetro é requesito necessário para a aplicação do eléctrodo em processos analíticos que envolvam métodos de adição e de subtracção.

Neste trabalho a partir dos resultados dos sucessivos traçados de rectas de calibração das diferentes unidades dos eléctrodos estudados avaliou-se até que ponto o seu declive se mantinha no tempo para as diferentes unidades.

Não há aspectos anormais a destacar em torno dos valores obtidos para o declive da recta de calibração dos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II), e cádmio(II). Para qualquer uma das espécies ensaiadas, o valor obtido para este parâmetro foi da ordem de grandeza do valor teórico (29,6 mV/década de concentração, a 25°C), o que, aliás, sucede com a maioria dos resultados referidos na literatura para os eléctrodos sensíveis a esta espécies, embora no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) sejam algo superiores.

Para qualquer um dos eléctrodos estudados, a dimi-

nuição do declive é indício de deterioração da superfície da membrana, isto é, da necessidade da sua recuperação por polimento e condicionamento, segundo o processo recomendável para o eléctrodo em questão (e de acordo com o nível de concentração a que este irá ser utilizado).

Eléctrodo sensível ao catião cobre(II)

Os valores obtidos para os declives das curvas de calibração são próximas do teórico (ver resultados típicos na Tabela 3.1.1.1) e semelhantes aos referidos na literatura para todos os casos de eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) |24, 52, 56, 57, 62, 76, 87, 210|.

Nesta comparação com os resultados da literatura é de sublinhar que não foram encontradas para os eléctrodos por nós construídos as variações de declive, entre 20 e 30 mV/década observados por Olson |1| para os eléctrodos por ele construidos com materiais semelhantes aos do presente trabalho, mas por um processo diferente. Estas variações são, muito provavelmente, devidas ao processo de construção utilizado pelo referido autor |1|, que dá origem a membranas com superfície rugosa e cavidades, que são usadas sem qualquer tratamento adicional, já que não podem ser polidas.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

O valor obtido para o declive dos eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II), embora não se afastando do valor teórico previsto para um eléctrodo sensível a um ião desta carga, e sendo semelhante ao de outros eléctrodos sensíveis à mesma espécie |87, 99-102, 109, 136, 137|, apresenta, flutuações ao longo do tempo mais pronunciadas (ver Tabela 3.1.1.3) que as observadas para a generalidade dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) |214|. A variação do declive destes eléctrodos, quando em boas condições de funcionamento, ao longo de algumas horas, é, porém inferior a 1 mV/dé

cada o que permite a utilização dos eléctrodos, sem restrições, em determinações do ião principal pelo método de adição e na determinação de espécies que reajam quantitativamente com o catião chumbo(II), pelo método de subtracção.

Variações de declive semelhantes às observadas, foram, aliás, encontradas anteriormente por Van der Linden |99| e Pungor |109|, para eléctrodos por eles construídos com o mesmo tipo de sensor e podem ser atribuidas à oxidação da membrana.

Eléctrodo sensível a catião cádmio(II)

Considerando os valores contidos na Tabela 3.1.1.4 é possível concluir que os eléctrodos com suporte de resina condutora apresentam para o declive da curva de calibração valores de cerca de 32 mV/década.

Estes valores são algo superiores aos previstos teóricamente e foram também encontrados para os eléctrodos da marca Orion, modelo 94-48 e para o Selectrode de Ruzicka.

A ocorrência de valores superiores aos teóricos para este parâmetro da calibração foi também observada por Pungor após efectuar a renovação das membranas por polimento |142|, durante um estudo que efectuou das características de funcionamento de alguns eléctrodos comerciais.

3.1.4 - POTENCIAL NORMAL

Quando anteriormente se analisaram os resultados obtidos na avaliação dos eléctrodos com suporte de resina condutora por nós construídos sensíveis ao anião sulfureto/catião prata(I) |2| e aos aniões cloreto brometo e iodeto |4|, concluiu-se, a partir dos valores dos potenciais normais desses eléctrodos, usando a interpretação desenvolvida por Koebel |48| e Buck |215|, que a resina condutora com base de pra

ta, usada na sua construção, funcionava como um contacto directo de prata metálica sobre a membrana.

Seria de esperar que os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) se comportassem de modo semelhante ao observado para os eléctrodos sensíveis a halogeneto |4| em que se usou o mesmo tipo de contacto metálico interno, mesmo que nos sensores inicialmente exista, por exemplo, enxofre (em virtude da sua preparação não ter sido executada em meio redutor), visto que a prata metálica que existe na resina condutora se difundiria para a membrana e reagiria com este elemento, eliminando-o da membrana.

No caso dos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) é mais difícil estabelecer comparações como as anteriores, uma vez que os valores dos potenciais normais variam significativamente de unidade para unidade para cada eléctrodo (ver Tabelas 3.1.1.1, 3.1.1.3 e 3.1.1.4), principalmente no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) e cádmio(II).

Electrodo sensível ao catião cobre(II)

Tomar-se-ão como base de discussão os resultados obtidos com os eléctrodos com suporte de resina condutora considerados na Tabela 3.1.1.1, para os quais se obteve o valor médio de 252(5) mV, referido a um eléctrodo com o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos, que, feitas as correcções conforme referido em 2.2.1, dá origem ao valor de 506(5) mV para o potencial normal.

A teoria prevê para valor do potencial normal de um eléctrodo cuja membrana é constituida por uma mistura de sulfureto de cobre(II) e sulfureto de prata(I) com contacto interno de prata (com a_{Ag} = 1 na membrana) o valor de 448 mV |48| ou 464 mV |215|, conforme o processo de cálculo que se utilize. Alternativamente, no caso da membrana se apresentar com excesso de enxofre (com a_S = 1 na membrana), o que exige

que o contacto interno condutor seja inerte, por exemplo, grafite ou platina, a teoria prevê um valor mais elevado: 595 mV |48, 215|.

Os valores obtidos para os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) com suporte de resina condutora estão, portanto, contidos entre os valores teóricos calculados por Koebel |48| e Buck |215|, para eléctrodos com membranas em que a actividade de prata(I) ou actividade de enxofre na membrana é unitária, embora o valor obtido esteja muito mais próximo do valor correspondente a uma membrana do primeiro tipo. Estas diferenças entre os valores experimentais e o valor teoricamente previsto são também observadas para outros eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) em que a prata contacta directamente a membrana, como é o caso dos eléctrodos ensaiados por Koebel |48|, para os quais o autor obteve valores no intervalo +478 a + 545 mV, ou ainda o valor médio de +544 mV obtido por nós, durante este trabalho, para o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-29, para o qual se encontram referidos na literatura valores de +511 mV |82| e + 527 mV |85|. Aliás, não é só para os eléctrodos construídos com membranas em que no sensor existe excesso de prata que se observam diferenças; também em membranas com excesso de enxofre se observam discrepâncias entre o valor previsto teoricamente (+595 mV) e os diversos valores experimentais |48, 85, 215|.

Na origem destas diferenças é de admitir que se encontre a complexidade do sistema sólido que constitui a membrana, visto que, na forma como a teoria foi estabelecida, é somente considerada a ocorrência de fases binárias com uma composição que se situa entre CuS e Cu_2S; não se consideram a eventualidade de formação de fases ternárias, do tipo $Ag_xCu_yS_z$, designadamente a Jalpite, $Ag_{1,5}Cu_{0,5}S$, que tem propriedades electroquímicas e mecânicas diferentes da mistura binária, tal como evidenciou Van der Linden |43| num estudo sobre propriedades estereoquímicas de sensores para catião cobre(II).

Em conclusão, é de destacar que as discrepâncias entre os valores do potencial normal obtido experimentalmente para os eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II) relativamente ao valor previsto teoricamente, são da mesma ordem de grandeza dos observados para outros eléctrodos com contacto metálico directo sobre a membrana e não põe em causa, portanto, as sugestões avançadas anteriormente |2, 4| quanto ao papel que a resina condutora desempenha no mecanismo de funcionamento destes eléctrodos.

Este papel parece ser semelhante ao que desempenha um contacto prata metálica usado no interior da membrana dos eléctrodos construídos com base numa membrana prensada que use o mesmo tipo de sensor, o que não é surpreendente, já que a resina utilizada é constituida por um suporte epoxi com pequenas partículas de prata dispersas nele, como demonstram resultados obtidos por microscopia electrónica |207, 208|.

Nos eléctrodos por nós preparados, a resina condutora desempenha um papel condicionante da composição da membrana, já que o sensor foi preparado em condições experimentais (meio não redutor) que possibilitam o aparecimento de enxofre livre no sensor; quando este é aplicado sobre a resina condutora para formar a membrana, origina eléctrodos em que os valores dos potenciais normais fornecidos são próximos dos previstos teoricamente para uma membrana na qual a actividade da prata metálica é unitária, isto é sem enxofre. Este comportamento é particularmente significativo quando se comparam os valores de potenciais normais obtidos para os eléctrodos com suporte de resina condutora, com os obtidos por Ruzicka |81|, quando usou um sensor semelhante ao nosso, também preparado em condições oxidantes, e o aplicou num suporte de grafite hidrofobizada (ausência de contacto de prata metálica): este autor obteve um valor de potencial normal de +611 mV, superior ao previsto para uma membrana com enxofre elementar.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

Os valores do potencial normal dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II) distribuem-se por um intervalo de mais de 30 mV, tendo os eléctrodos considerados na Tabela 3.1.1.3 um comportamento intermédio: os respectivos valores médios de potencial durante o período considerado, foram +119,9 mV para a unidade A e +122,8 mV para a unidade B. Usar-se-á como base de discussão o valor médio de +121 mV, que corrigido da forma referida anteriormente para o referir ao eléctrodo normal de hidrogénio e compensar a força iónica, conduz ao valor de +376 mV.

A teoria prevê |48, 215|, para eléctrodos selectivos de catião chumbo(II) com sensor de sulfureto de chumbo(II) e sulfureto de prata(I) com contacto directo de prata metálica sobre a membrana, um valor de +151 mV. Para eléctrodos com contacto inerte, como por exemplo grafite ou platina, e em que o sensor contenha enxofre elementar, é previsto o valor +354 mV |48, 215|.

O valor obtido para o potencial normal dos eléctrodos com suporte de resina condutora é muito superior ao obtido neste trabalho (Tabela 3.1.1.3) para o eléctrodo Orion, modelo 94-82, +179 mV, (em razoável acordo com o valor médio de de +188 mV, calculado, com as correcções indicadas anteriormente, como valor médio referente a duas unidades avaliadas em |109|), ultrapassando mesmo o valor previsto teoricamente para um eléctrodo com enxofre elementar no sensor e contacto inerte. O valor é quase tão elevado como o obtido neste trabalho para o Selectrode de Ruzicka, +393mV que por sua vez está em razoável acordo com os valores de +373 mV |109| e +365 mV |135| publicados anteriormente. Note-se, a ocorrência de discrepância entre os valores publicados na literatura, que é compatível com a variabilidade para os valores de potencial normal encontrado por nós durante este trabalho para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II).

O valor elevado do valor do potencial normal apresentado pelos eléctrodos construídos sugere a ocorrência de enxofre elementar no sensor, formado por oxidação que já anteriormente se referiu ocorrer de forma continuada, não sendo a prata proveniente da resina capaz de o eliminar por redução. Desta forma é de admitir que a membrana não será um sistema em perfeito equilíbrio químico, o que é compatível com a variação de potencial que o eléctrodo apresenta ao longo do tempo.

Eléctrodo sensível ao catião cádmio(II)

O potencial de resposta dos eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião cádmio(II) apresentam, tal como os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), variações significativas entre as diferentes unidades preparadas; estas reflectem-se nos valores dos potenciais normais, que podem diferir, em alguns casos, de cerca de 40 mV.

A discussão que se fará seguidamente baseia-se nos valores médios obtidos para os dois eléctrodos referidos na Tabela 3.1.1.4, durante o período de tempo considerado: obteve-se para a unidade A -48,7 mV e para a unidade B -27 mV, a que corresponde um valor médio de -38 mV. Depois de corrigir este valor, para o referir ao eléctrodo normal de hidrogénio e considerar o efeito de força iónica, da forma descrita anteriormente, obteve-se o valor de +215 mV. Este valor é superior ao encontrado por nós para o eléctrodo Orion, modelo 94-48, +184 mV, que por sua vez está em razoável acordo com o valor médio obtido por Pungor |142|, +198 mV, para os dois eléctrodos da marca Orion por ele estudados; e é inferior ao obtido neste trabalho para o Selectrode de Ruzicka, +372 mV, que difere do obtido (+339 mV) por Ruzicka |2| em calibrações com tampões de complexação, mas é, porém, concordante com o valor de +368 mV obtido por Pungor |142|, em calibrações directas do mesmo eléctrodo. Estas diferenças entre os valores de potencial normal apresentado por vários autores para um

mesmo tipo de eléctrodos é concordante com as variações observadas por nós ao longo deste trabalho para as diversas unidades do eléctrodo sensível ao catião cádmio(II) com suporte de resina condutora.

No caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II), os valores de potencial normal previstos teoricamente por Koebel |48| e Buck |215|, são de + 123 mV, para os eléctrodos em que a actividade de prata é unitária (membrana contactada directamente por prata metálica), e de +326 mV, para os eléctrodos em que o sensor apresenta uma actividade unitária de enxofre elementar e o contacto com a membrana é feito por um condutor inerte. O valor experimental obtido para os eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião cádmio(II), semelhantemente ao observado para os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), é superior ao previsto para um eléctrodo em que a actividade de prata na membrana é unitária, mas não tão elevado que ultrapasse o potencial previsto para um eléctrodo em que o sensor tenha uma actividade de enxofre unitária, como se observou no caso dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II).

Quando se discutiu os valores do potencial normal obtidos para os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II) justificou-se o valor experimental ligeiramente elevado relativamente ao previsto teoricamente para eléctrodos em que o sensor na membrana apresenta uma actividade unitária de prata metálica, pela complexidade da fase sólida ser maior que a considerada na teoria; os resultados obtidos com os eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) sugerem uma situação semelhante.

Por fim, é de sublinhar que, considerando conjuntamente a maior estabilidade de potenciais observada ao longo deste trabalho para os eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) relativamente à observada nos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) e o valor do potencial normal que não suge

re a presença de enxofre livre na membrana, se obtem suporte indirecto para a hipótese, avançada anteriormente, sobre os eléctrodos de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II), que apontava que o valor elevado do potencial era devido à ocorrência de enxofre livre na membrana, devido à facilidade com que esta se oxida, donde resulta também a elevada instabilidade dos respectivos potenciais de eléctrodo.

3.2 - CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DE RESPOSTA

A velocidade com que o potencial de um eléctrodo selectivo acompanha variações bruscas de concentração da espécie principal na solução em que ele está mergulhado é um parâmetro difícil de quantificar, pois o seu valor, além de ser função do critério fixado para definir o conceito de potencial estável, depende, também, fortemente, das condições experimentais em que o ensaio se realiza. Por esta razão, a IUPAC |204, 205| recomenda que a indicação da velocidade de resposta de um eléctrodo selectivo deve ser sempre acompanhada da descrição detalhada das condições experimentais em que se efectua a medição. Esta recomendação da IUPAC |204, 205| propõe, como definição do tempo de resposta prático, o intervalo de tempo que medeia entre o instante em que o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência são postos em contacto com a solução a ensaiar (ou o instante em que a actividade ou concentração desta solução é alterada) e o instante em que a diferença de potencial entre os eléctrodos iguala o valor no estado estacionário final, a menos de 1 mV.

Ao encarar o estudo das características dinâmicas de resposta de um eléctrodo é impossível considerar todas as possibilidades quanto a condições em que ele poderá vir a ser utilizado. Costuma-se, somente, caracterizar o seu comportamento em algumas circunstâncias típicas, como seja o aumento da concentração por quantidades discretas sem os eléctrodos serem retirados da solução em que estão mergulhados, ou o aumento de concentração em determinações pelo método das soluções separadas ou, ainda, a situação em que as variações de concentração a que o eléctrodo é submetido se verificam no sentido decrescente. Neste trabalho, fizeram-se avaliações destes três tipos.

Eléctrodo sensível a catião cobre(II)

Na fig. 3.2.1 apresentam-se resultados típicos obtidos com o eléctrodo sensível ao catião cobre(II), quando a concentração da solução em que está mergulhado é aumentada por adição de uma solução mais concentrada, podendo-se concluir que, no intervalo de cerca de 10^{-4} a 10^{-2} M, o tempo de resposta segundo o critério da IUPAC é inferior a 1 minuto. Este valor é muito semelhante ao obtido, no decurso deste trabalho, para os eléctrodos da marca Orion 94-32 e para o Selectrode de Ruzicka da marca Radiometer.

A velocidade de resposta do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cobre(II) quando é ensaiado pelo método das soluções separadas, desde que utilizado no mesmo intervalo e sujeito a variações de concentração de amplitude semelhante à referida anteriormente, é semelhante ao descrito na fig. 3.2.1.

Quando, porém, as variações de concentração ocorrem no sentido decrescente, o tempo necessário para os eléctrodos, depois de postos em contacto com uma nova solução, atingirem um potencial estável, é quase o dobro do observado no caso anterior.

O comportamento dos eléctrodos é também diferente quando são ensaiados para valores muito baixos da concentração em catião cobre(II), como se observou, por exemplo, quando se efectuaram ensaios com vista à determinação do limite inferior de resposta linear. Nestes casos é frequente ter de aguardar-se mais de 15 minutos para obter dos eléctrodos uma resposta estável.

Electrodos sensíveis ao catião chumbo(II) e cádmio(II)

Do estudo efectuado concluiu-se que as características dinâmicas de resposta destes dois eléctrodos é semelhante, pelo que se refere o seu comportamento em conjunto. Na

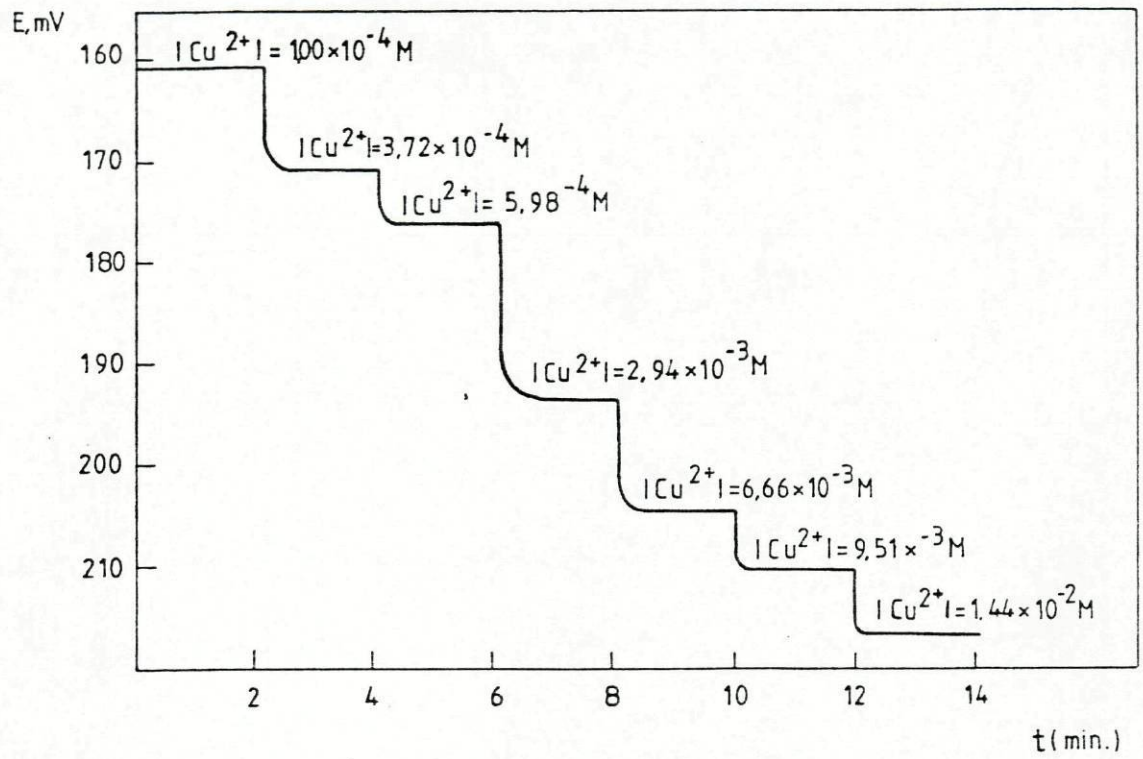


Fig. 3.2.1- Variação no tempo do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível a catião cobre(II) quando se altera a concentração do catião entre os valores indicados por adição de solução padrão de nitrato de cobre(II) (força iónica ajustada a I=0,1M com nitrato de potássio)

fig. 3.2.2 e 3.2.3 apresentam-se as curvas de variação do potencial dos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II) ao longo do tempo, obtidas em condições semelhantes às referidas anteriormente para o eléctrodo sensível ao catião cobre(II), podendo-se concluir que o tempo de resposta prático |204, 205| é de cerca de 1 minuto, segundo o critério da IUPAC. Ensaios efectuados com os eléctrodos comerciais da marca Orion, modelos 94-82 e 94-48, e o Selectrode de Ruzicka sensibilizado para as duas espécies em questão, evidenciaram um comportamento semelhante.

Quando os eléctrodos são utilizados em determinações pelo método das soluções separadas, isto é, quando os eléctrodos são retirados de uma solução para outra de concentração mais elevada no respectivo ião principal, a resposta dos eléctrodos é bastante mais lenta que a observada quando estes são ensaiados nas condições referidas anteriormente, sendo necessário aguardar de 3 a 5 minutos para os eléctrodos adquirirem um potencial estável a menos de ±0,2 mV. Também se observou que, nestas condições, os eléctrodos da marca Orion, modelos 94-82 e 94-48, apresentam uma resposta mais rápida, sendo esta diferença de comportamento ainda mais nítida quando a variação de concentrações ocorre no sentido decrescente. Este facto deve-se, provavelmente, à retenção da solução mais concentrada à superfície dos eléctrodos de resina condutora, sendo necessário, para se atingir uma homogeneização total da solução em contacto com a membrana, um maior intervalo de tempo.

Adicionalmente, é de referir que nos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II), é muito nítida a dependência entre o envelhecimento da membrana e a diminuição da velocidade de resposta, constituindo o aumento de lentidão um sintoma da necessidade da renovação da membrana por polimento. Esta operação restitui ao eléctrodo condições aceitáveis de funcionamento, in-

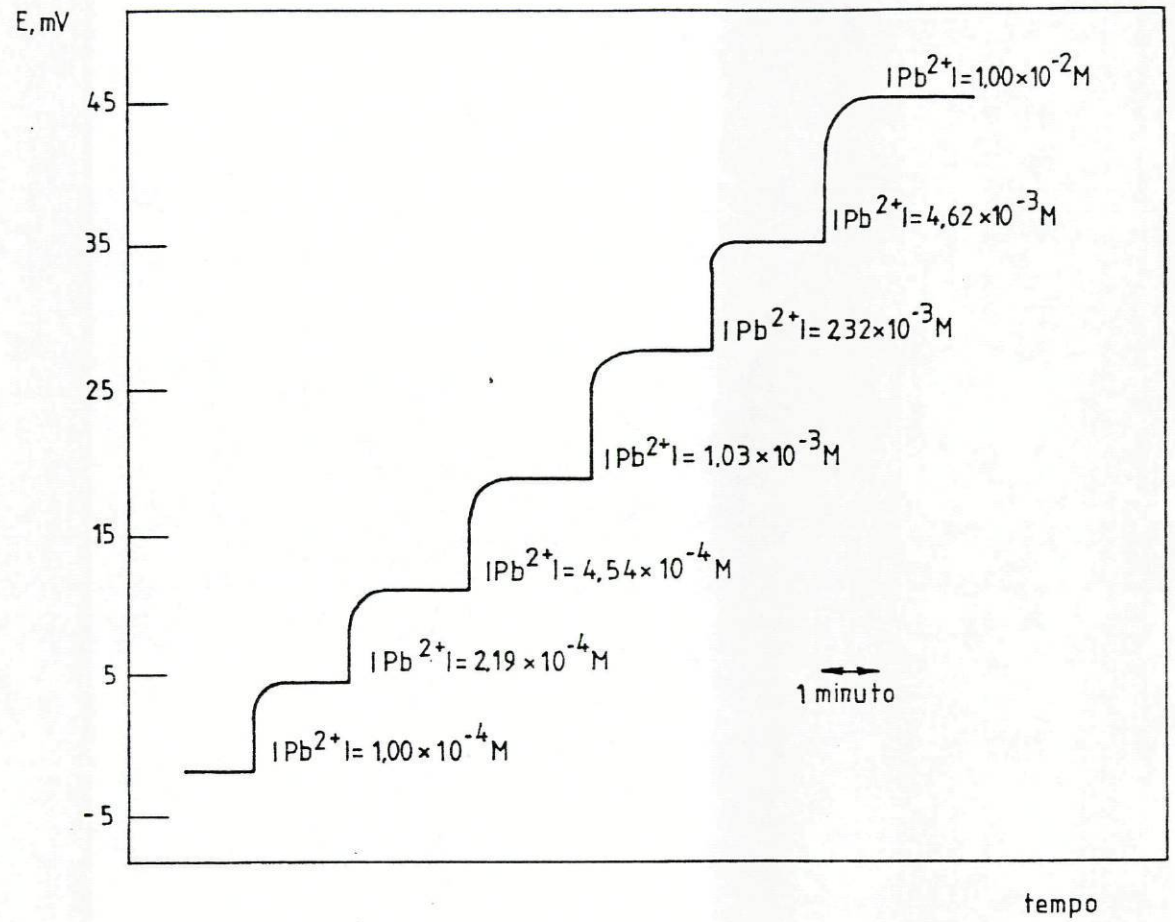


Fig. 3.2.2- Variação no tempo do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião chumbo(II) quando se altera a concentração do catião entre os valores indicados por adição de solução padrão de nitrato de chumbo(II) (força iónica ajustada a I=0,1M com nitrato de potássio)

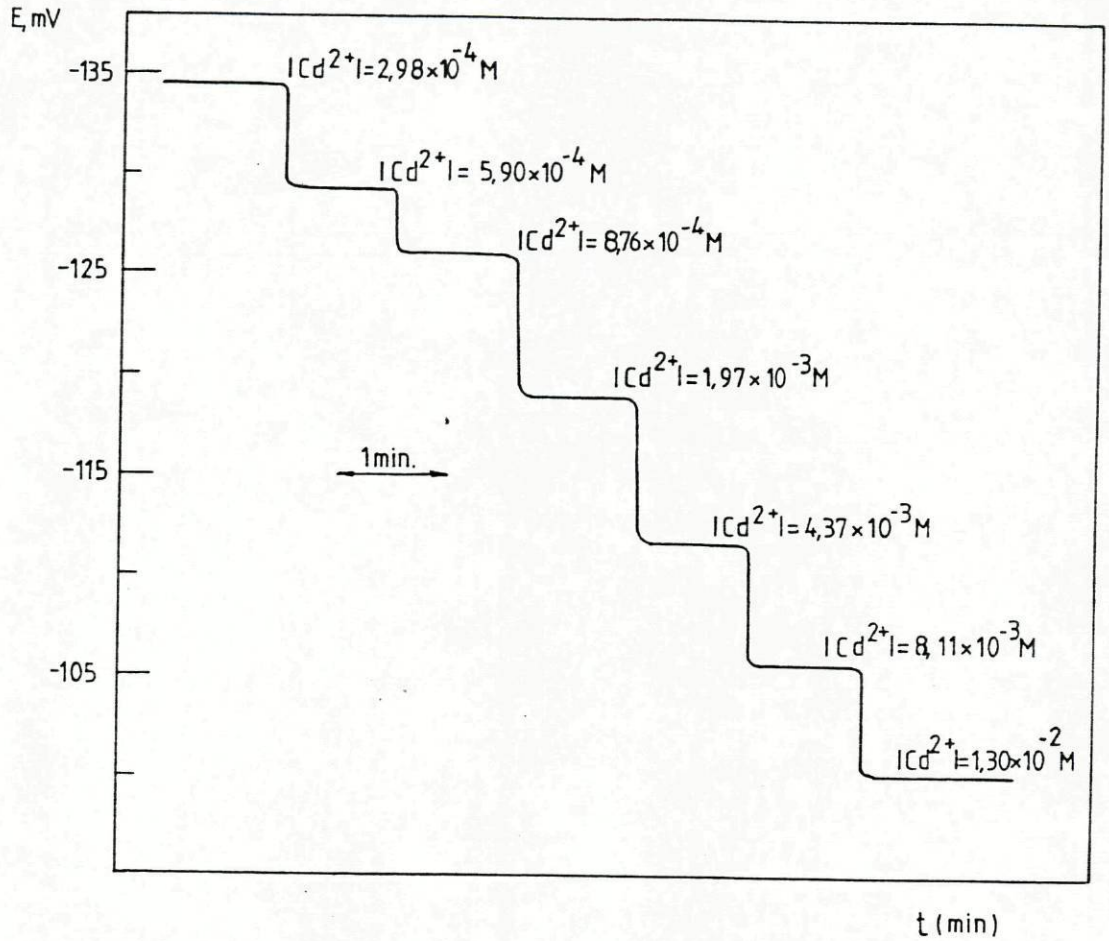


Fig. 3.2.3 Variação no tempo do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cádmio(II) quando se altera a concentração do catião entre os valores indicados por adição de solução padrão de nitrato de cádmio(II) (força iónica ajustada a I=0,1M com nitrato de potássio)

cluindo a velocidade de resposta normal. Este comportamento é muito semelhante ao referido recentemente por Pungor, para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) por ele construídos |104| e para eléctrodos comerciais sensíveis ao catião cádmio(II).

3.3 INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

O traçado dos diagramas de Reilley foi efectuado para diferentes concentrações do ião principal, com o fim de determinar experimentalmente, para cada um dos eléctrodos em estudo, os intervalos para os quais o valor do potencial dos eléctrodos não é afectado pelas variações de pH da solução em que estão mergulhados.

Dada a composição das membranas dos eléctrodos sensíveis às três espécies preparadas neste trabalho é de esperar que o limite inferior do patamar operacional destes eléctrodos, seja limitado por uma interferência de membrana |204, 205|, isto é, pelo efeito de espécies que provocam uma resposta análoga à do ião a ser medido ou interactuam com a membrana modificando a sua composição química.

No presente caso, esta interferência ocorre a valores de pH suficientemente baixos, devido ao ataque e solubilização do sulfureto do ião principal por catião hidrogénio, que origina aumento de concentração de catião metálico à superfície da membrana com desvios de potencial no sentido mais positivo.

O limite superior do patamar operacional, por sua vez, é condicionado por uma interferência de método |204, 205|, isto é, uma interferência ocasionada por espécies que reagem com o ião que está a ser medido e que alteram a respectiva concentração livre em solução. No presente caso, a valores de pH suficientemente elevados, ocorre a formação de hidroxocomplexos de qualquer dos três catiões principais, diminuindo a sua concentração livre.

Note-se que não é somente da forma anteriormente referida que o pH das soluções condiciona o comportamento dos eléctrodos deste tipo, pois, sempre que uma interferência provoca uma alteração da superfície da membrana, as caracterís-

cas de funcionamento do eléctrodo são alteradas. Assim sempre que os eléctrodos são utilizados ou em soluções muito ácidas ou muito alcalinas, os eléctrodos perdem as suas características óptimas de funcionamento, designadamente a reprodutibilidade dos potenciais, a sensibilidade e a velocidade de resposta, necessitando as membranas de ser renovadas por polimento e condicionamento para as recuperar outra vez.

Eléctrodo sensível ao catião cobre(II)

Na fig. 3.3.1 apresentam-se resultados típicos da variação com o pH do potencial dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensível ao catião cobre(II), em soluções de diversas concentrações deste catião no intervalo de cerca de 10^{-5} M até 10^{-2} M. A figura mostra uma nítida dependência entre a amplitude do patamar operacional e o valor da concentração fixado para o catião cobre(II).

O limite inferior do patamar do potencial varia entre cerca de pH = 1, para uma concentração de catião cobre(II) de cerca de 10^{-2} M, e pH = 4,5, para concentração 10^{-5} M; o limite superior cresce de pH = 5,5 até cerca de pH = 6,5 quando a concentração do ião principal varia entre os valores indicados.

Ensaios simultâneos, efectuados com o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-24, conduziram a resultados muito semelhantes, e constituem a única comparação detalhada que é possível estabelecer entre o comportamento de outros eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) e as unidades por nós construídas, já que os dados que se podem obter na literatura [5, 56, 62, 216] sobre a influência do pH na resposta dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) com o mesmo tipo de sensor que foi usado por nós, não são suficientemente detalhados para permitir efectuar uma comparação completa. Da literatura só foi possível recolher dados detalhados sobre um eléctrodo de sensor monocristalino de composição $Cu_{1,8}S$ (fig. de

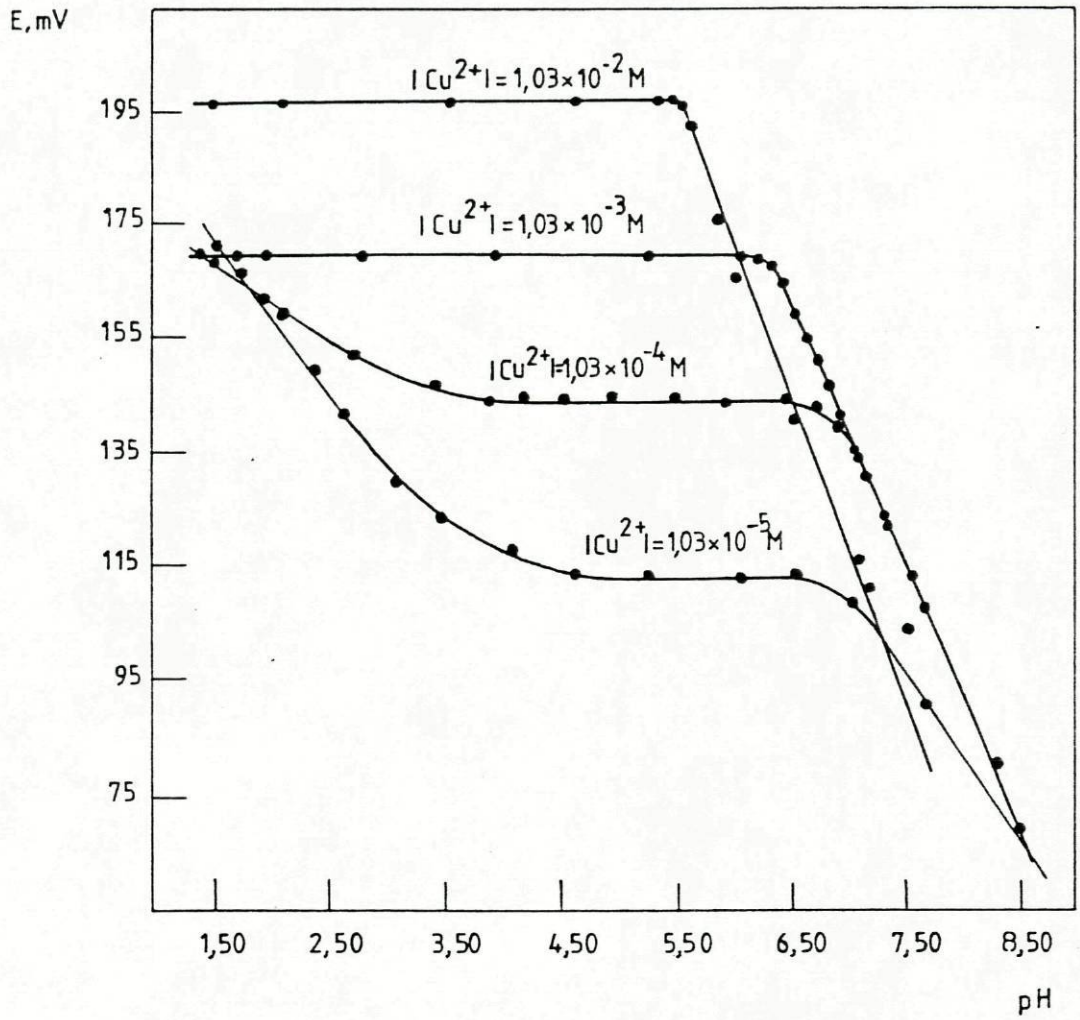


Fig. 3.3.1- Variação com o pH do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cobre(II) em soluções de diversas concentrações deste catião (força iónica fixada a I=0,4M com nitrato de potássio e ácido nítrico)

|38| na fig. 4.4.1 de |217|), sendo, possível concluir, para este caso, que o eléctrodo de resina condutora apresenta uma resposta muito mais independente dos valores de pH do que a deste eléctrodo, principalmente a baixas concentrações de catião cobre(II). Os resultados recentemente fornecidos por Gulens |56|, embora esclarecedores quanto ao comportamento dos eléctrodos quando ocorre protólise do catião cobre(II), em que evidenciam, designadamente, não ser significativa a formação de complexos deste catião com o carbonato, são extremamente limitados quanto aos níveis de concentração do ião principal e ao intervalo de pH estudado, não dando uma visão global do comportamento dos eléctrodos quando submetidos a variações de pH.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

Na fig. 3.3.2 apresentam-se os diagramas de Reilley referentes a concentrações de 10^{-1}, 10^{-2} e 10^{-3} M em catião chumbo(II) para os eléctrodos com suporte de resina condutora, para o eléctrodo da marca Orion 94-82 e para o Selectrode de Ruzicka. Os resultados evidenciam que a relação entre o potencial dos eléctrodos e o pH da solução em que estão mergulhados é globalmente semelhante para os três tipos de eléctrodos estudados.

O patamar operacional dos eléctrodos, isto é e zona em que o potencial dos eléctrodos não é afectado pelas variações de pH, inicia-se a cerca de pH = 3,5, parecendo este valor ser praticamente independente da concentração do ião principal em solução, contrariamente ao que se observou para os eléctrodos sensíveis a catião cobre(II). e termina para valores que variam entre cerca de pH = 5,5 e 7,0, conforme a concentração do catião chumbo(II) em solução varia entre 10^{-2} e 10^{-4} M. É, porém, curioso observar que o abaixamento de pH a partir de 3 unidades afecta de modo diferente os três tipos de eléctrodos estudados. O efeito mais pronunciado ocorre no

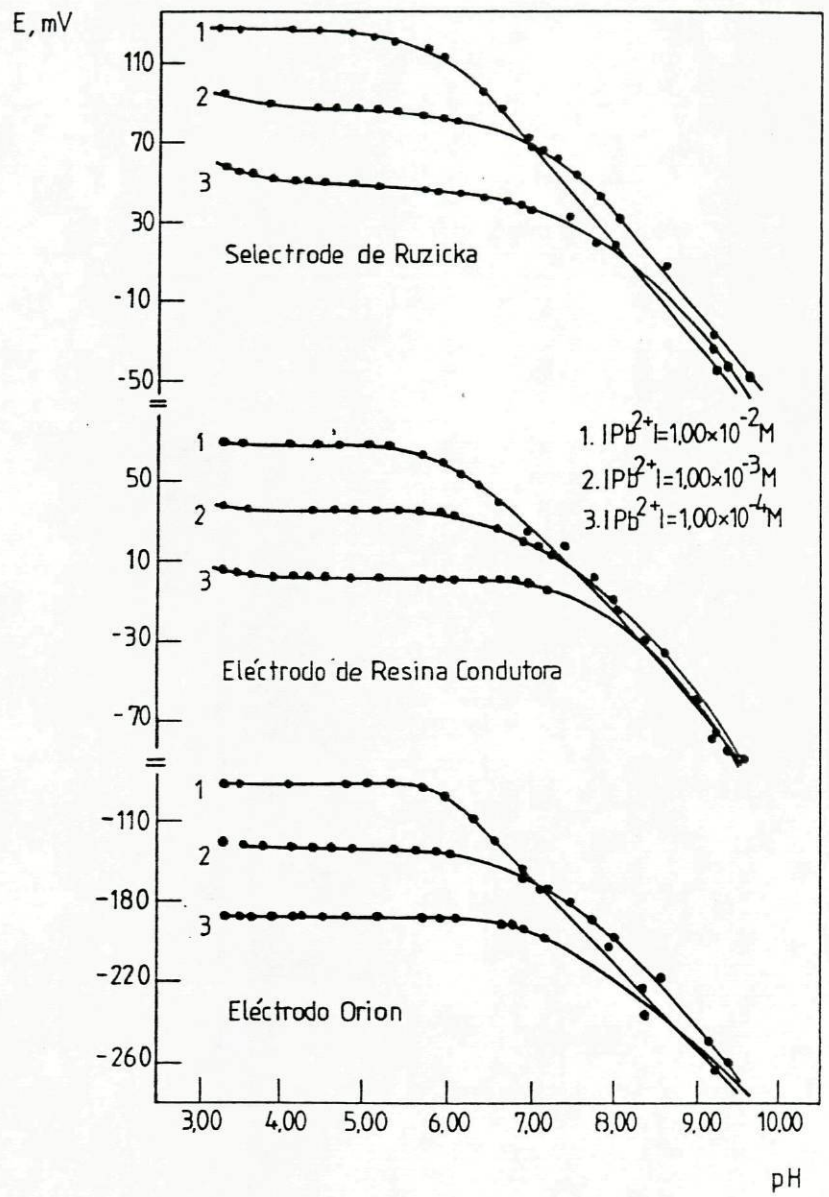


Fig. 3.3.2- Variação com o pH do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião chumbo(II) em soluções de diversas concentrações deste catião (força iónica fixada a I=0,1M com nitrato de potássio e ácido nítrico)

caso do Selectrode de Ruzicka, o mais ténue no caso do eléctrodo Orion 94-82 apresentando os eléctrodos de resina condutora um comportamento intermédio. Este comportamento pode ser explicado pelos diferentes modos de aglutinação do sensor nas membranas dos três eléctrodos. Efectivamente, o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-82, utiliza uma membrana (provavelmente prensada e simultâneamente fundida) em que o sensor é aglutinado mais fortemente que na membrana do eléctrodo com suporte de resina condutora (ver processo de preparação); neste por sua vez o sensor está mais fortemente aglutinado que no Selectrode de Ruzicka, cuja membrana é preparada comprimindo somente o sensor sobre um cilindro de Grafite hidrofobizada. Assim, a solubilidade efectiva da membrana é diferente sendo maior no Selectrode de Ruzicka que no eléctrodo com suporte de resina condutora, e neste que no eléctrodo da marca Orion, modelo 94-82, parecendo este facto suficiente para justificar o comportamento anteriormente referido. Estes resultados estão em bom acordo com os obtidos num estudo |218, 220| sobre a extensão do ataque por soluções ácidas (complementar do efectuado para soluções oxidantes) a membranas de eléctrodos com suporte de resina condutora comparativamente com o resultado de ataque semelhante a eléctrodos da marca Orion e Radiometer sensíveis às mesmas espécies. Neste estudo verificou-se que, também neste caso, existe uma dependência entre o grau de aglutinação dos sensores na membrana e a quantidade de catião metálico libertado em consequência do ataque.

Estas diferenças de pormenores de comportamento entre diversos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) não parecem ter sido detectadas anteriormente; os resultados obtidos são globalmente semelhantes aos relatados para outros eléctrodos selectivos para catião chumbo(II) construídos por diferentes processos, como seja os referidos por Van der Linden |99|, Ruzicka |135| e Mascini |96|; Pungor |109| e Vlasov |103|, porém, referem pH = 2 como limite inferior do patamar operacional, sendo este valor semelhante ao apontado por Hi-

rata |97, 137| para eléctrodos também sensíveis ao catião chumbo(II), mas com uma composição diferente para a membrana.

Eléctrodo sensível ao catião cádmio(II)

Na fig. 3.3.3 apresentam-se diagramas de Reilley típicos para o eléctrodo com suporte de resina condutora sensível ao catião cádmio(II), referentes a valores da concentrade cerca de 3×10^{-4} até 3×10^{-2} M. A figura permite concluir que o potencial dos eléctrodos não sofre alterações provenientes da variação de pH, desde cerca de 2 unidades para qualquer um dos valores da concentração que foram ensaiados (semelhantemente ao observado para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II)) até um limite superior que depende da concentração do catião cádmio(II), variando desde cerca de pH = = 7,5 para uma concentração de catião da ordem de 3×10^{-2} M até cerca de pH = 8,5 para uma concentração de 3×10^{-4} M; as determinações simultâneas efectuadas com o eléctrodo Orion, modelo 94-48, permitem concluir que os dois tipos de eléctrodos apresentam de um modo geral, uma dependência do potencial em função do pH muito semelhante, a qual, por sua vez, é também análoga à de outros eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) com o mesmo tipo de sensor |142, 144|.

É de evidenciar que, para os eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II), à semelhança do que se referiu anteriormente para o eléctrodo sensível ao catião chumbo(II), também se detectaram, embora em menor extensão, ligeiras diferenças de comportamento em soluções ácidas: verificou-se que o Selectrode de Ruzicka era um pouco mais afectado pela acidez que os eléctrodos com suporte de resina condutora ou o eléctrodo Orion, modelo 94-48.

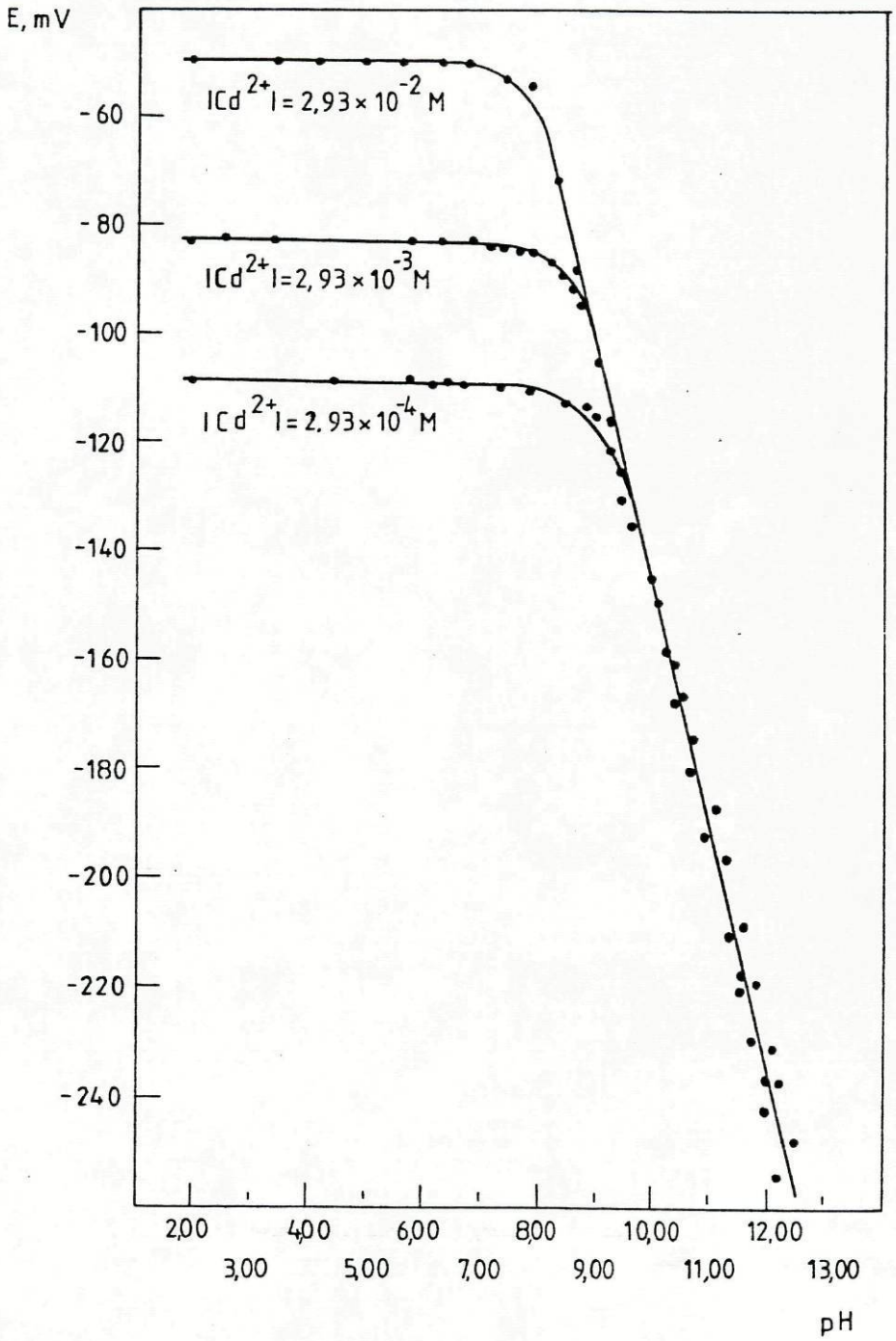


Fig. 3.3.3- Variação com o pH do potencial do eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cádmio(II) em soluções de diversas concentrações deste catião (força iónica fixada a I=0,1M com nitrato de potássio e ácido nítrico)

3.4 - INTERFERÊNCIAS

No caso dos eléctrodos sensíveis aos três catiões considerados neste trabalho as interferências de eléctrodo a considerar incluem o conjunto dos catiões que formam com o anião sulfureto sais tão ou mais insolúveis do que o sulfureto do catião, que constitui a espécie activa do sensor. Constituem interferências de método, por exemplo, o anião hidróxido, já referido anteriormente a respeito do traçado dos diagramas de Reilley, e, em princípio, os aniões cloreto e brometo que podem formar halogenocomplexos. O interesse que tem despertado o estudo das interferências dos halogenetos, particularmente a do cloreto, no eléctrodo selectivo para catião cobre(II) (ver 3.4.2), devido às limitações que impõe à sua utilização justifica o detalhe com que foram estudados os seus efeitos nos eléctrodos construídos neste trabalho.

O estudo realizado permitiu chegar a conclusões que contribuem para o entendimento do papel que o suporte de resina condutora desempenha no funcionamento destes eléctrodos e para o conhecimento da forma como o sensor recobre a superfície de resina condutora.

3.4.1 - INTERFERÊNCIAS CATIÓNICAS

A interferência de espécies catiónicas nos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) ou cádmio(II), traduzir-se-á na formação, à superfície da membrana, do sulfureto do catião interferente, à custa do sulfureto do ião principal presente na membrana, se for mais insolúvel que estes, resultando numa cobertura total ou parcial desta. A extensão de uma interferência deste tipo será tanto mais significativa quanto menor for o produto de solubilidade do preci

pitado formado pelo ião interferente relativamente à do sulfureto do ião principal, devido ao aumento da tendência para a substituição deste na membrana pelo composto formado cada vez mais insolúvel. Quando a diferença de solubilidade entre o sulfureto do ião interferente e o do ião principal for grande, a cobertura da membrana do eléctrodo pode ser completa, e o efeito pode mesmo insensibilizar completamente o eléctrodo ao ião principal.

Dada a forma como a interferência das espécies catiónicas se faz sentir, com formação de uma camada que recobre total ou parcialmente a original, um determinado eléctrodo, depois de ter sido usado na presença da maioria dessas espécies interferentes, só retoma o seu funcionamento normal após polimento da membrana, executado de modo a eliminar a sua película superficial cuja composição foi alterada. É evidente que esta técnica de restauração da membrana só é exequível no caso da morfologia da membrana a permitir. Por exemplo, no caso dos eléctrodos de membrana heterogénea em que o sensor sólido é sustentado por uma película de silicone é impossível realizar o polimento, e a renovação só é possível por condicionamento prolongado; no caso do Selectrode de Ruzicka, em que o sensor é aplicado sobre grafite hidrofobizada é necessário renovar completamente a camada de sensor alterada e efectuar a sua substituição por outra nova.

Avaliou-se para os eléctrodos estudados, a extensão das interferências de iões como o cobre(II), chumbo(II), níquel(II), zinco(II) e manganês(II) (espécies que formam sulfuretos insolúveis), excepto, obviamente, nos casos em que uma das três primeiras espécies desempenha o papel de ião principal.

Pelas razões apontadas, é evidente que espécies como os catiões prata(I), mercúrio(II) e bismuto(III), que formam sulfuretos muito mais insolúveis que os sulfuretos de cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II), interferem fortemente no

funcionamento de qualquer eléctrodo sensível a um destes catiões alterando profunda e rapidamente a composição superficial da membrana.

Eléctrodo sensível ao catião cobre(II)

Neste caso, determinou-se a extensão das interferências dos catiões chumbo(II), cádmio(II), níquel(II) e zinco(II) nos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II). Estas espécies originam sulfuretos insolúveis, mas cujos valores do produto de solubilidade são superiores aos do sulfureto de cobre(II), e de acordo com este facto, não se observaram interferências significativas delas no eléctrodo sensível a catião cobre(II). Este comportamento é semelhante ao observado para outros eléctrodos que usam o sulfureto de cobre(II) como sensor |20, 38, 41, 76|

O eléctrodo sensível ao catião cobre(II) é, dos três eléctrodos considerados neste estudo, aquele em que o produto de solubilidade do sulfureto do ião principal é mais baixo pelo que deveria ser aquele que, teoricamente, melhor resistiria à interferência dos catiões prata(I), mercúrio(II) e bismuto(II). Mesmo assim o efeito destas espécies faz-se sentir de modo significativo, tendo-se concluído que, quando o eléctrodo foi colocado em contacto com soluções em que estes catiões estavam presentes, ocorriam transformações profundas à superfície da membrana. O eléctrodo perdeu as suas características de funcionamento, apresentando uma resposta errónea, e só pôde ser restaurado por meio de polimento muito profundo, normalmente executado primeiro numa placa de vidro rugoso e, em seguida, com papel de polimento Orion, de modo a poder ser retirada uma película razoável da membrana. Este facto evidencia o efeito em profundidade exercido pelos referidos interferentes.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

Na Tabela 3.4.1.1 apresentam-se os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos referentes a diversos catiões bivalentes, determinados pelo método das soluções misturadas, com a concentração de catião chumbo(II) fixada a $1,00 \times 10^{-4}$ M ($I = 0,3$ M, KNO_3) para os eléctrodos com suporte de resina condutora (média de 2 determinações com 2 eléctrodos), bem como os valores obtidos em determinações simultâneas com os eléctrodos da marca Orion, modelo 94-82 e o Selectrode de Ruzicka. Para efeitos de comparação indicam-se, adicionalmente, valores dos coeficientes de selectividade potenciométrica referidos na literatura para outros eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II).

A análise dos valores apresentados na Tabela 3.4.1.1 permite concluir que a extensão das interferências de espécies catiónicas, determinada neste trabalho para os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião chumbo(II), é muito semelhante à observada para os eléctrodos comerciais ensaiados simultaneamente, isto é, em idênticas condições experimentais. Na comparação dos valores obtidos neste trabalho para os coeficientes de selectividade potenciométrico para os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) com os referidos na literatura por outros autores, apesar da semelhança evidenciada em termos globais, detectaram-se algumas diferenças nos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos de vários eléctrodos quando determinados por diferentes autores. Estas diferenças podem ser atribuídas, às diversas condições experimentais utilizadas, nomeadamente ao facto das determinações se poderem efectuar pelo método das soluções separadas ou pelo método das soluções misturadas; de, neste último caso, se poder ainda optar pela fixação da concentração do ião principal ou do interferente e se poder utilizar valores de concentração diferentes; e ainda, de haver a possibilidade de usar processos de cálculo e considerar apro

Tabela 3.4.1.1 - Coeficientes de selectividade potenciométricos, $K^{POT}_{Pb,X}$, para eléctrodos selectivos para catião chumbo(II)

Eléctrodo	Resina Condutora	Orion 94-82		Selectrode de Ruzicka		Outros		
X \ Ref.	a	a	109[b]	a	109[b]	96[c]	99[d]	103[e]
Ca	f	f		f				$<10^{-2}$
Mn	$1,4\times10^{-2}$	$1,4\times10^{-2}$				$2,7\times10^{-2}$	1×10^{-4}	
Zn	$2,9\times10^{-2}$	$2,9\times10^{-2}$	g	$4,0\times10^{-2}$	g	$2,0\times10^{-2}$	$2,5\times10^{-4}$	6×10^{-3}
Cd	$5,1\times10^{-2}$		$1,8\times10^{-1}$	$4,8\times10^{-2}$	$6,4\times10^{-2}$	$5,5\times10^{-1}$	$1,3\times10^{-1}$	4×10^{-1}
Cu[h]	111	40		43				

a) Presente trabalho ($|Pb^{2+}|=10^{-4}$M, I=0,3 M)

b) Valores obtidos pelo método das soluções misturadas ($|Pb^{2+}|=10^{-4}$M)

c) Valores obtidos pelo método das soluções separadas (concentrações:0,1 M); média referente a oito electrodos (tabela 1 da ref. 96)

d) Valores obtidos pelo método da interfência fixada (10^{-3}M, em tampão de acetato)

e) Valores obtidos pelo método das soluções separadas (concentrações: 0,1M)

f) Não se observou interferência até $|Ca^{2+}|=300 \times |Pb^{2+}|$

g) A interferência encontrada foi considerada insignificante

h) Valor calculado a partir dos productos de solubilidade mencionados no texto:
$K^{POT}_{Pb,Cu} = K_{so}(PbS)/K_{so}(CuS)=4\times10^{8}$.

ximações que podem diferir entre si. Por vezes tais dificuldades são ainda agravadas pelo facto dos autores apresentarem os valores dos coeficientes de selectividade potenciométrico sem qualquer referência aos detalhas experimentais e de cálculo que os permitiram obter.

Assim, os valores apresentados na Tabela 3.4.1.1 devem ser encarados simplesmente como uma tentativa de quantificar de forma aproximada a extensão da interferência e portanto, devem ser tomados simplesmente como uma ordem de grandeza. Por exemplo, no caso da interferência do catião cobre(II), que se faz sentir de uma forma muito drástica e em que ocorrem transformações profundas da superfície sensora, os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) apresentam durante as determinações grandes oscilações de potencial que dificultam a sua determinação correcta.

Mesmo tendo em conta a incerteza originada pelas dificuladades experimentais, é nítido que os valores obtidos, no presente trabalho, para os coeficientes de selectividade potenciométrico relativos à interferência de catião cobre(II) nos eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II), são muito menores que os previstos teoricamente pela razão dos produtos de solubilidade dos respectivos sulfuretos. Ocorre, neste caso, uma situação análoga à anteriormente encontrada por nós para os eléctrodos sensíveis aos iões halogenetos |4|, em que a amplitude da interferência dos halogenetos é muito menor do que se poderia prever teoricamente.

Eléctrodo sensível ao catião cádmio(II)

Os resultados resumidos na Tabela 3.4.1.2 referentes aos valores do coeficiente de selectividade potenciométrico dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) estudados, são o resultado da média dos valores em dois ensaios com três eléctrodos, no caso dos eléctrodos por nós construídos, e da média de dois ensaios obtidos com um único eléctrodo, no

Tabela 3.4.1.2 - Coeficientes de selectividade potenciométricos, $K^{POT}_{Cd,X}$, para eléctrodos selectivos para catião cádmio(II)

Eléctrodo	Resina Condutora	Orion 94-48				Selectrode de Ruzicka		Outros		
X \ Ref.	a	a	145[b]	142	144[c]	a	142z	157[d]	142[e]	144[c]
Ca	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$2,2\times10^{-4}$			$<10^{-2}$				
Mg	$0,22\pm0.01$	$0,15\pm0,03$	$1,6\times10^{-4}$			$0,13\pm0,08$				
Mn	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	2,7		$4,0\times10^{-4}$	$<10^{-2}$				$4,0\times10^{-4}$
Zn	$0,15\pm0,01$	$0,15\pm0,02$	$4,1\times10^{-4}$	$9,5\times10^{-5}$[f]	$6,3\times10^{-4}$	$0,13\pm0,01$	$2,3\times10^{-4}$[f]	10^{-4}	$7,8\times10^{-4}$[g]	$7,9\times10^{-4}$
Pb	8 ± 1	9 ± 1	6,1	7,1[h]	$1,6\times10^{-2}$	9 ± 1	5,4/21,8[h,i]	0,5	0,5[h]	$3,2\times10^{-2}$
Cu	j	j	k	j		j	j	k	j	

a) Presente trabalho ($|Ca^{2+}|=10^{-3}$M, I=0,2 M)
b) Valores obtidos pelo método das soluções separadas (concentrações: 10^{-2}M)
c) Valores obtidos pelo método da interferência fixada (concentração 10^{-3}M)
d) Idem ($|Zn^{2+}|=10^{-1}$M; $|Pb^{2+}|=10^{-2}$M)
e) Eléctrodo Cd 125 (TOA Electronics Ltd, Japão)
f) Valores obtidos pelo método das soluções misturadas ($|Cd^{2+}|=10^{-5}$M; a concentrações superiores não se observou interferência)
g) Idem ($|Cd^{2+}|=10^{-4}$M; idem)
h) Idem ($|Cd^{2+}|=10^{-3}$M; idem)
i) Duas determinações por autores diferentes
j) Não foram obtidos potenciais estáveis
k) Referida forte interferência.

caso das unidades comerciais; os ensaios foram realizados mantendo constante a concentração do ião principal e a força iónica ($|Cd^{2+}| = 9,74 \times 10^{-4}$ M, I = 0,3 M (KNO_3)). Incluiram-se na Tabela 3.4.1.2 os resultados que foi possível recolher da literatura para outros eléctrodos que usam o mesmo tipo de sensor que o usado na construção dos eléctrodos de resina condutora.

A análise da Tabela permite concluir que existe um bom acordo entre os valores dos coeficiente de selectividade potenciométrico determinados neste trabalho referentes aos eléctrodos com suporte de resina condutora e os dos eléctrodos da marca Orion e Selectrode de Ruzicka. O mesmo não se verifica quando se comparam os resultados que se obtiveram para qualquer um dos tipos de eléctrodos estudados com os referidos na literatura, designadamente para o Selectrode de Ruzicka e o eléctrodo da marca Orion, modelo 94-48, para os quais Pungor |142| e Van der Linden |144| obtiveram valores de coeficientes de selectividade muito diferentes do deste trabalho, nomeadamente para a interferência dos catiões chumbo(II) e zinco(II); a causa provável destas diferenças já foi descrita em detalhe anteriormente, a propósito do eléctrodo sensível a catião chumbo(II).

À semelhança do que foi dito anteriormente para o eléctrodo sensível ao catião chumbo(II), também se estudou o comportamento dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II) de resina condutora e comerciais em soluções de catião cobre(II), tendo-se observado que os eléctrodos apresentavam subidas muito bruscas de potencial seguidas de uma certa instabilidade e de um deslisamento de potenciais; este comportamento é semelhante ao observado por Pungor |142| para eléctrodos da marca Orion, modelo 94-48, e para o Selectrode de Ruzicka.

3.4.2 - INTERFERÊNCIA DE ANIÕES DE HALOGENETO

Tem sido muito maior o interesse despertado pelo estudo das interferências de halogenetos, muito particularmente do cloreto, nos eléctrodos membrana cristalina sensíveis a catião cobre(II) do que nos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II), em virtude da utilidade daquele eléctrodo para efectuar determinações do catião cobre(II) em águas do mar |35, 36, 49, 50, 85, 210, 221, 234| e em banhos de decapagem em que também existem elevadas concentrações de anião de cloreto. Por seu lado, as características de funcionamento dos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II) designadamente os valores do limite inferior de resposta linear, não recomendam à partida a utilização destes eléctrodos para os mesmos fins, o que pode justificar o desinteresse pelo estudo das mesmas interferências no caso destes eléctrodos. De facto, enquanto que são numerosos na literatura os estudos sobre a interferência do anião cloreto no eléctrodo sensível ao catião cobre(II) para o caso dos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II) não existem quaisquer estudos.

Considerando um eléctrodo sensível a um catião de carga +2 (M^{2+}) em que o sensor presente na membrana é constituído por uma mistura de sulfureto de prata(I) com o sulfureto desse ião (MS), a interferência de um halogeneto (X^-) poderia ser justificada pela formação do respectivo halogeneto de prata(I) à superfície do eléctrodo (por exemplo |54, 76|)

$$Ag_2S(s) + M^{2+}(aq) + 2X^-(aq) \rightleftarrows MS(S) + 2AgX(s) \qquad |3.4.2.1|$$

o que corresponde a constante de equilíbrio

$$1/K = |M^{2+}| \times |X^-|^2$$

$$= Ks_o(MS) \times Ks_o^2(AgX)/Ks_o(Aq_2S) \qquad |3.4.2.2|$$

Contudo, nem sempre este tipo de reacção é adequada para justificar a ocorrência, no eléctrodo sensível a catião cobre(II), da interferência, como por exemplo no caso da interferência do anião cloreto quando a concentração do anião não é suficiente para ocorrer a formação de cloreto de prata(I) |85|. Para explicar a interferência nesta situação, foram avançadas outras hipóteses interpretativas, nomeadamente a formação de clorocomplexos de cobre(II) |49|, que não foi confirmada experimentalmente |50|, formação de clorocomplexos de prata(I) |221|, ou redução de catião cobre(II) a catião cobre(I) com formação de clorocomplexos deste catião |35, 36, 85|.

A estes factos, que eram por si só suficientes para justificar o interesse de um estudo detalhado sobre a extensão das interferências dos halogenetos nos eléctrodos com suporte de resina condutora, vêm juntar-se os resultados obtidos por Olson |1| para um eléctrodo sensível ao catião cobre(II) por ele construído com o mesmo tipo de suporte que foi usado na construção dos presentes eléctrodos. Este autor encontrou uma grande sensibilidade das unidades por ele construídas ao anião cloreto, tendo sugerido que a interferência resultava da interacção entre a resina condutora com base de prata e o anião cloreto eventualmente presente na solução, o que impediria a utilização do eléctrodo na presença do anião. Por estas razões decidiu-se realizar, neste trabalho, um estudo detalhado das interferências dos halogenetos nos eléctrodos construídos. Este estudo que incluiu a comparação do comportamento destes eléctrodos com o de outros com o mesmo tipo de sensor na membrana permitiu adicionar informações ao trabalho anteriormente realizado |207, 208, 211| no sentido de esclarecer alguns aspectos do funcionamento dos eléctrodos com suporte de resina condutora. Adicionalmente, chegou-se a conclusões quanto à qualidade relativa do recobrimento do su

porte condutor que se obtém com o processo de construção desenvolvido neste trabalho e o que o processo de construção anteriormente desenvolvido por Olson |1| permitia obter. Efectivamente, se o processo de construção originar uma membrana em que a resina condutora não seja completamente recoberta pelo sensor, quando o eléctrodo for mergulhado numa solução onde, além do ião principal, exista uma concentração significativa de halogenetos ocorre contacto entre estas espécies e o suporte condutor que contém prata metálica; em consequência forma-se à superfície da membrana, halogeneto de prata(I), à custa da prata metálica do suporte e do halogeneto em solução. Nestas circunstâncias, os eléctrodos passam a fornecer um potencial misto, já que à superfície da membrana se encontravam dois materiais sensíveis a duas espécies diferentes em solução. É claro que, com prata metálica exposta à solução, ainda se pode encarar a hipótese do eléctrodo responder a pares óxido redutores em solução, isto é, surgir no potencial misto uma componente redox.

Eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II)

O estudo da extensão das interferências dos aniões cloreto (fig. 3.4.2.1) e brometo (fig. 3.4.2.2) nos eléctrodos com suporte de resina condutora e comerciais, foi efectuado pelo método das soluções misturadas, tendo-se variado progressivamente, por titulação a concentração do halogeneto, e mantida constante a concentração de catião cobre(II) durante a determinação; as membranas não foram sujeitas a qualquer tratamento, além do inicial. Os resultados apresentados nas figuras 3.4.2.1 e 3.4.2.2 referem-se ao comportamento típico dos eléctrodos de resina condutora e Orion modelo 94-29. Verificou-se que o declive do segmento de recta que representa a variação do potencial dos eléctrodos com a concentração dos halogenetos variava um pouco de eléctrodo para eléctrodo e de experiência para experiência, o que pode ser uma consequência de diferentes tempos de contacto dos eléctrodos com a solução

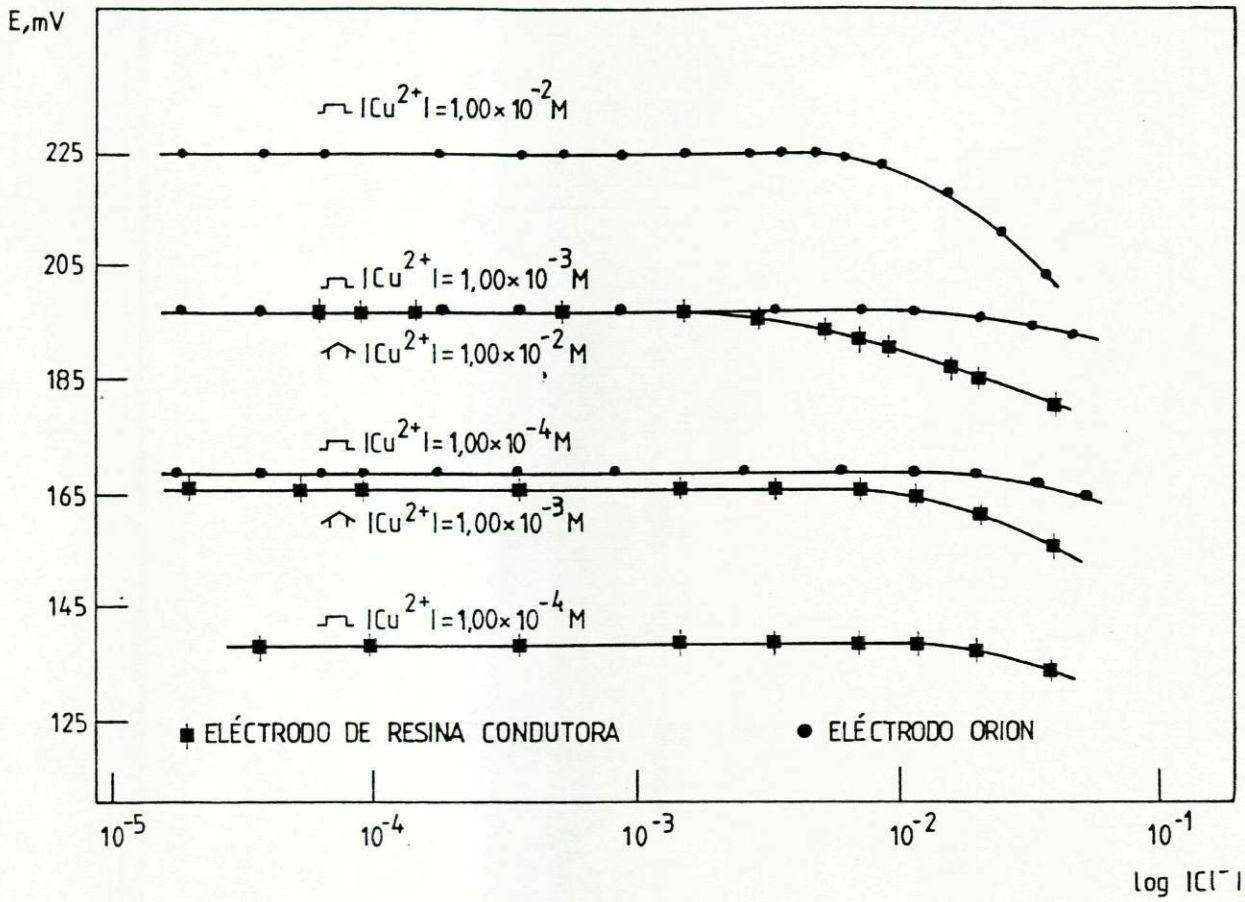


Fig. 3.4.2.1- Avaliação da interferência do anião cloreto nos eléctrodos de resina condutora e da marca Orion modelo 94-29 sensíveis ao catião cobre(II) (força iónica I=0,2M ajustada a com nitrato de potássio)

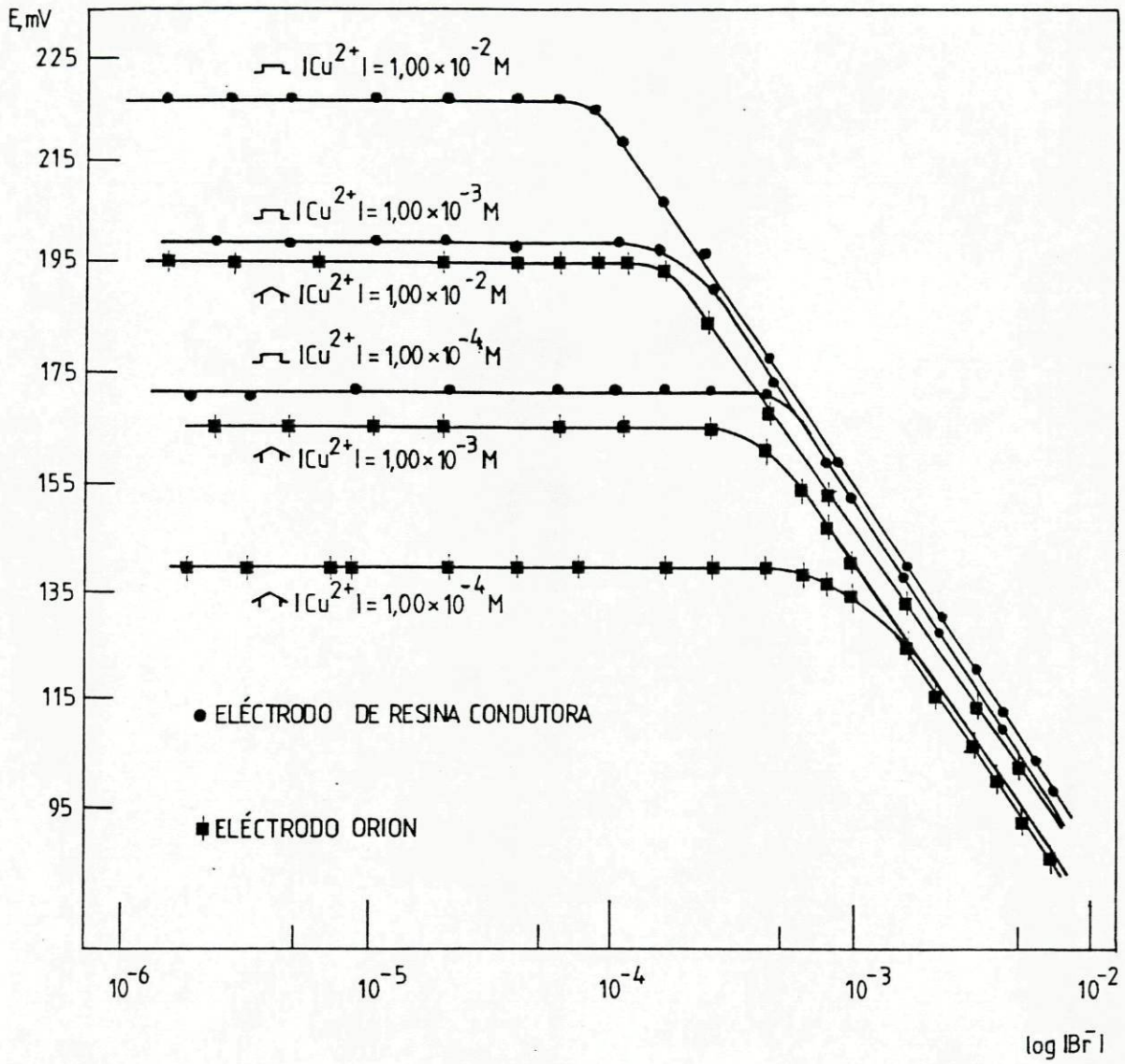


Fig. 3.4.2.2- Avaliação da interferência do anião brometo nos eléctrodos de resina condutora e da marca Orion modelo 94-29 sensíveis ao catião cobre(II) (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

durante as medições, ou, no caso de ser significativa a formação de um composto insolúvel à superfície da membrana, haver uma certa dependência entre a velocidade da sua formação e grau de aglutinação do sensor na membrana; este comportamento é semelhante ao observado anteriormente para os eléctrodos sensíveis a halogenetos |4|, e está na origem de uma certa dispersão dos resultados de expeciências repetidas. Assim, os valores numéricos que se apresentam na discussão a seguir são fornecidos apenas como ordem de grandeza a nível das interferências.

A primeira conclusão a retirar dos resultados obtidos é que, para os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), a interferência do anião brometo é mais intensa que a do anião cloreto, o que está de acordo com os valores relativos dos produtos de solubilidade dos dois halogenetos de prata(I) e, portanto, sugere que, nas condições em que se efectuaram os ensaios, a formação de halogeneto de prata(I) desempenha um papel importante no mecanismo de interferência.

A partir da expressão geral da constante de equilíbrio |3.4.2.2| é possível calcular a concentração mínima de halogeneto a que ocorre, no presente caso, a formação do halogeneto de prata(I) na membrana pela reacção representada pela equação |3.4.2.1|. Usando os valores de produtos de solubilidade indicados na Tabela 3.4.2.1 que são médias dos valores tabelados |222|, obtém-se os valores calculados incluídos na segunda coluna da mesma. Este valores são as concentrações a partir dos quais a interferência do halogeneto se começa a fazer sentir, quando esta for unicamente provocada pela ocorrência da referida reacção. Na Tabela 3.4.2.1 apresentam-se igualmente os valores experimentais obtidos a partir dos resultados representados nas fig. 3.4.2.1 e 3.4.2.2, que são as abcissas dos pontos de interseção da parte das curvas a que não corresponde qualquer efeito da interferência dos halogenetos com as respectivas partes das curvas (supostamente

Tabela 3.4.2.1

Comparação dos valores de concentração a que começa a ocorrer interferência de halogenetos nos eléctrodos de cobre(II) com os previstos a partir dos produtos de solubilidade

$\lvert Cu^{2+}\rvert$ (M)	$\lvert X^-\rvert$ (M)		
	Calculada[a]	Resina Condutora	Orion 94-29A
		Interferência de cloreto	
10^{-2}	$2,5x10^{-2}$	$5,0x10^{-3}$	$1,1x10^{-2}$
10^{-3}	$8x10^{-2}$	$1,3x10^{-2}$	$2,4x10^{-2}$
10^{-4}	$2,5x10^{-1}$	$2,0x10^{-2}$	$2,8x10^{-2}$
		Interferência de brometo	
10^{-2}	$8,0x10^{-5}$	$1,5x10^{-4}$	$8,0x10^{-5}$
10^{-3}	$2,5x10^{-4}$	$4,0x10^{-4}$	$1,8x10^{-4}$
10^{-4}	$8,0x10^{-4}$	$9,0x10^{-4}$	$4,5x10^{-4}$

a) Calculada pela equação 3.4.2.2. do texto a partir dos seguintes valores de pK_{so}(para 25°C, I=0) [222]: CuS, 36.1; Ag_2S, 50,3; AgCl, 9,71; AgBr, 12,20.

rectilíneas) que correspondem ao referido efeito.

Os resultados resumidos na Tabela 3.4.2.1 sugerem que, nas condições experimentais usadas não há diferença significativa de comportamento entre o eléctrodo por nós construído com suporte de resina condutora e o eléctrodo Orion 94-29; com qualquer dos eléctrodos observou-se que, ao fim de cada ensaio com qualquer um dos dois halogenetos, a superfície da membrana apresentava alterações macroscópicas, que se traduziam na perda do brilho que apresentavam antes do início do ensaio.

A comparação entre os valores experimentais obtidos quer para os eléctrodos com suporte de resina condutora quer para os eléctrodos da marca Orion modelo 94-29, com os valores calculados, (Tabela 3.4.2.1), mostra que, para o anião brometo, o acordo é razoável; para o caso do anião cloreto, mostra um aumento progressivo da diferença entre o valor calculado e o valor determinado experimentalmente, à medida que a concentração do catião cobre(II) baixa, verificando-se que a interferência do anião cloreto se faz sentir para valores de concentração de catião cobre(II) cada vez mais baixos relativamente aos previstos por cálculo.

Estes resultados sugerem que, no caso da interferência do anião cloreto nos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), deve ocorrer um outro mecanismo para além do traduzido pela reacção (3.4.2.1). Este facto foi sugerido por Thomas |49|, que se baseou em resultados que mostram que o valor da concentração limite do anião cloreto decresce com a diminuição da concentração do catião cobre(II) em solução; estes resultados foram obtidos em ensaios efectuados em condições experimentais diferentes das utilizadas neste trabalho: as medições foram efectuadas pelo método das soluções separadas, o eléctrodo foi polido antes de cada medição, e as leituras foram realizadas após intervalos de tempo de estabilização relativamente curtos, quando comparados com os utilizados nes-

te trabalho, que parecem insuficientes se se considerar o comportamento verificado para os vários tipos de eléctrodos usados durante o presente estudo.

Resultados com a mesma tendência da observada por Thomas |49| foram também encontrados por Westall |85| em ensaios efectuados com um Selectrode de Ruzicka em soluções demasiado diluídas de catião cobre(II), para ocorrer formação de cloreto de prata(I). Os ensaios foram realizados usando o método das soluções separadas, com renovação da membrana antes de cada medição e sem agitar as soluções, que eram previamente desoxigenadas. As experiências efectuadas desta forma evitam a deposição de cloreto de prata(I) à superfície da membrana que, quando ocorre, a concentrações mais elevadas de catião cobre(II), origina resultados que não se ajustam aos apresentados |85|. Os autores interpretam a interferência por ocorrência da redução do catião cobre(II) a catião cobre(I) e estabilização deste, na vizinhança da membrana do eléctrodo selectivo, por formação de clorocomplexos.

O conjunto dos resultados já referidos sugere, portanto, a ocorrência de fundamentalmente dois mecanismos de interferência do anião cloreto nos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), um constituido pela formação do halogeneto de prata(I) à superfície da membrana, e outro constituido pela redução do catião cobre(II) a catião cobre(I) e a estabilização deste pela formação de clorocomplexos.

Considerando conjuntamente estes dois processos, os resultados obtidos por nós e os referidos por Thomas |49| poderão ser discordantes só aparentemente. Nas experiências realizadas por nós, como não se efectuou qualquer renovação das membranas durante os ensaios, e se aguardou tempo suficiente até os eléctrodos adquirirem um potencial estável, a formação de cloreto de prata(I) foi favorecida, o mesmo já não sucedendo com as condições experimentais utilizadas por Thomas |49|, que efectuou a renovação das membranas por polimento

antes de cada determinação e tomou os valores das medidas muito rapidamente.

O efeito dos halogenetos, particularmente o de cloreto, nos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis ao catião cobre(II) foi discutido até aqui sob o ponto de vista da interferência dessas espécies num eléctrodo em que o sensor é constituido por uma mistura de sulfureto de prata(I) e sulfureto de cobre(II), independentemente do tipo de construção utilizado. Contudo, os eléctrodos por nós construídos, em que a membrana é aplicada sobre um suporte de resina condutora, poderiam apresentar uma maior sensibilidade aos halogenetos devido a poder ocorrer contacto directo entre a prata metálica do suporte condutor e a solução em que o eléctrodo é utilizado. Por isso realizou-se uma série de experiências no sentido de esclarecer o comportamento dos eléctrodos quando ocorria este contacto. Nessas experiências, submeteu-se a membrana de alguns eléctrodos a polimento profundo, de modo a remover uma parte dela e expor cerca de 10 a 20% de resina condutora com base de prata à solução, e ensaiaram-se estas unidades pelo mesmo processo que se utilizou com os eléctrodos não deteriorados. Verificou-se que, nestas condições, a interferência do anião cloreto (fig. 3.4.2.3) e do anião brometo (fig. 3.4.2.4) eram substancialmente mais intensas, isto é, a extensão do patamar que corresponde à ausência de qualquer interferência do halogeneto é menor, o que se deve, provavelmente, à formação do halogeneto de prata(I) à custa da prata do suporte e do halogeneto em solução.

Para se obter evidência confirmativa de, nos eléctrodos com suporte de resina condutora, quando se utilizam eléctrodos convenientemente construídos em soluções de halogenetos, não ocorrer a formação de halogeneto de prata(I) à custa da prata metálica do suporte, manteve-se um destes eléctrodos e um Selectrode de Ruzicka mergulhados numa solução 10^{-3} M em anião cloreto cerca de 8 dias; ao fim deste tempo,

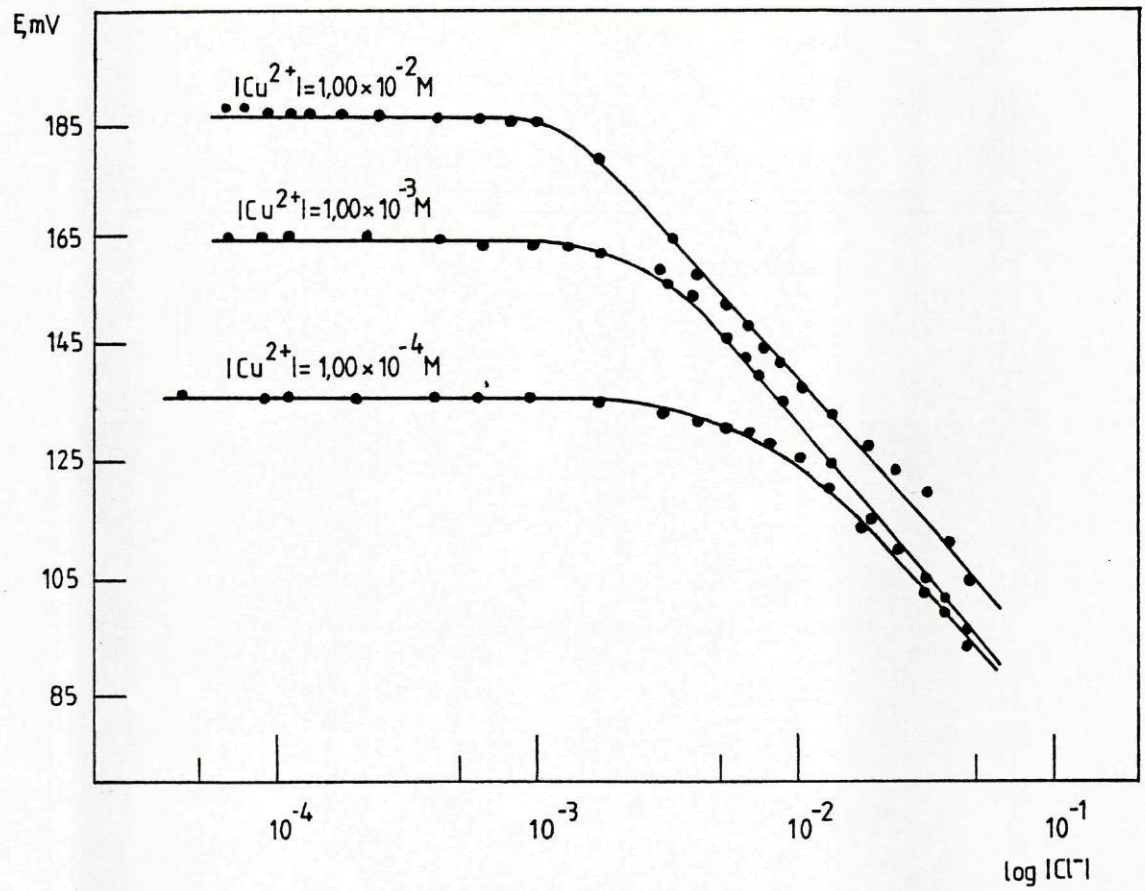


Fig. 3.4.2.3- Avaliação da interferência do anião cloreto num eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cobre(II) em que se provocou a exposição parcial do suporte de resina condutora (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

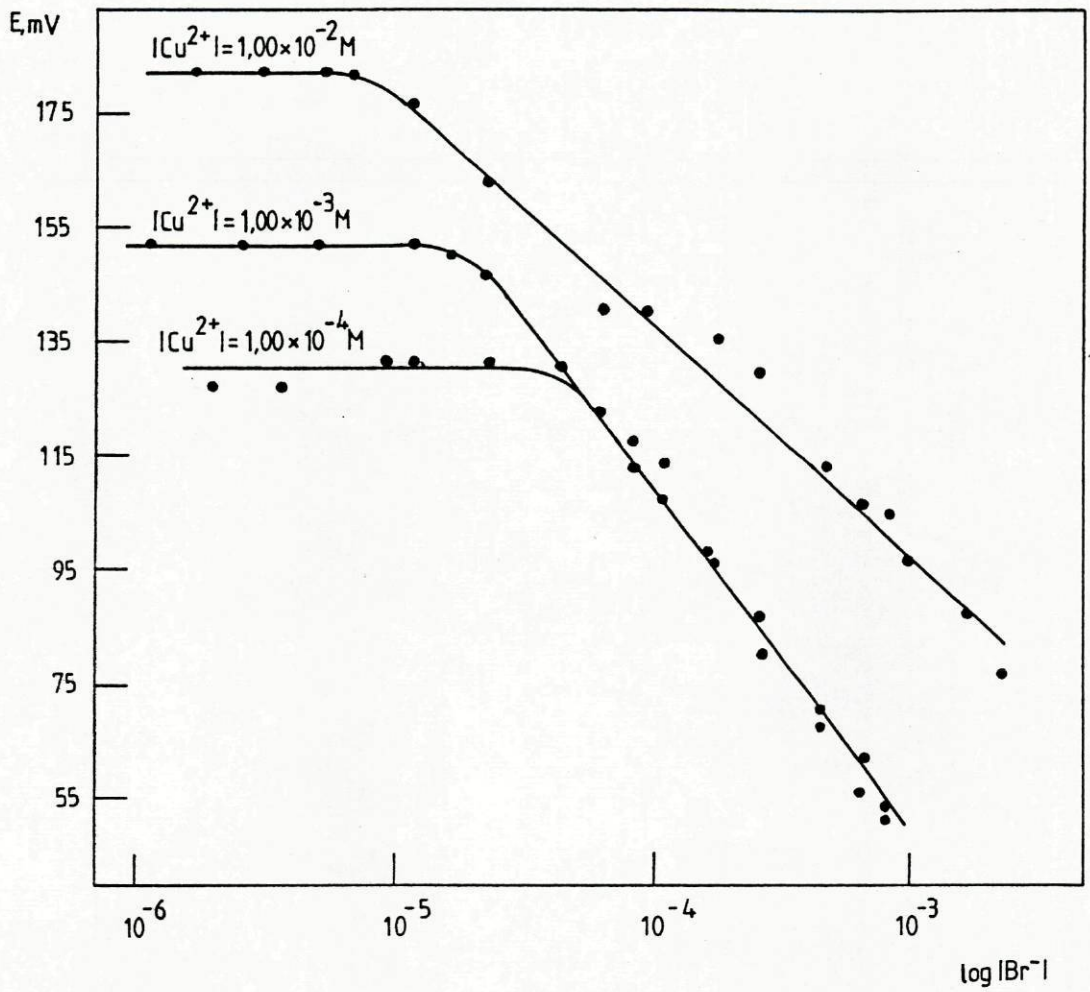


Fig. 3.4.2.4- Avaliação da interferência do anião brometo num eléctrodo de resina condutora sensível ao catião cobre(II) em que se provocou a exposição parcial do suporte de resina condutora (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

ensaiaram-se os eléctrodos em soluções de diferente concentração do anião cloreto, na ausência de catião cobre(II), tendo-se verificado que o tipo de resposta fornecida pelos dois eléctrodos era semelhante: foi detectada sensibilidade ao anião cloreto mas a resposta estava longe de apresentar comportamento nernstiano (fig. 3.4.2.5). Seria de esperar que, caso houvesse, nos eléctrodos com suporte de resina condutora, contacto directo entre a prata metálica da resina e a solução, durante o período de tempo em que o eléctrodo esteve mergulhado na solução, se tivesse formado cloreto de prata(I) à superfície da resina e que o comportamento do eléctrodo construído por nós não fosse portanto, semelhante ao do Selectrode de Ruzicka. Como tal não se verificou pode-se concluir que não ocorreu formação de halogeneto de prata(I).

Estes resultados, no seu conjunto, evidenciaram que o processo de construção por nós utilizado na preparação dos eléctrodos é adequado e proporciona a obtenção de uma membrana sensora em que não ocorre contacto entre a prata metálica do suporte e a solução. A grande sensibilidade a cloreto dos eléctrodos construídos por Olson |1| deve-se, provavelmente, ao deficiente processo de construção utilizado, em que a camada de sensor aplicada sobre o suporte de resina condutora não o cobria completamente.

Eléctrodo sensível ao catião chumbo(II)

Nas fig. 3.4.2.6 e 3.4.2.7 apresentam-se resultados típicos obtidos em experiências, realizadas como no caso anterior, em que se avaliou a extensão das interferências dos aniões cloreto e brometo, em eléctrodos selectivos para catião chumbo(II), quer de resina condutora quer comerciais. Pelas razões já discutidas quando se referiu os resultados obtidos para os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II), os valores das concentrações de halogenetos a partir dos quais ocorre interferência, usadas na discussão a seguir têm significa

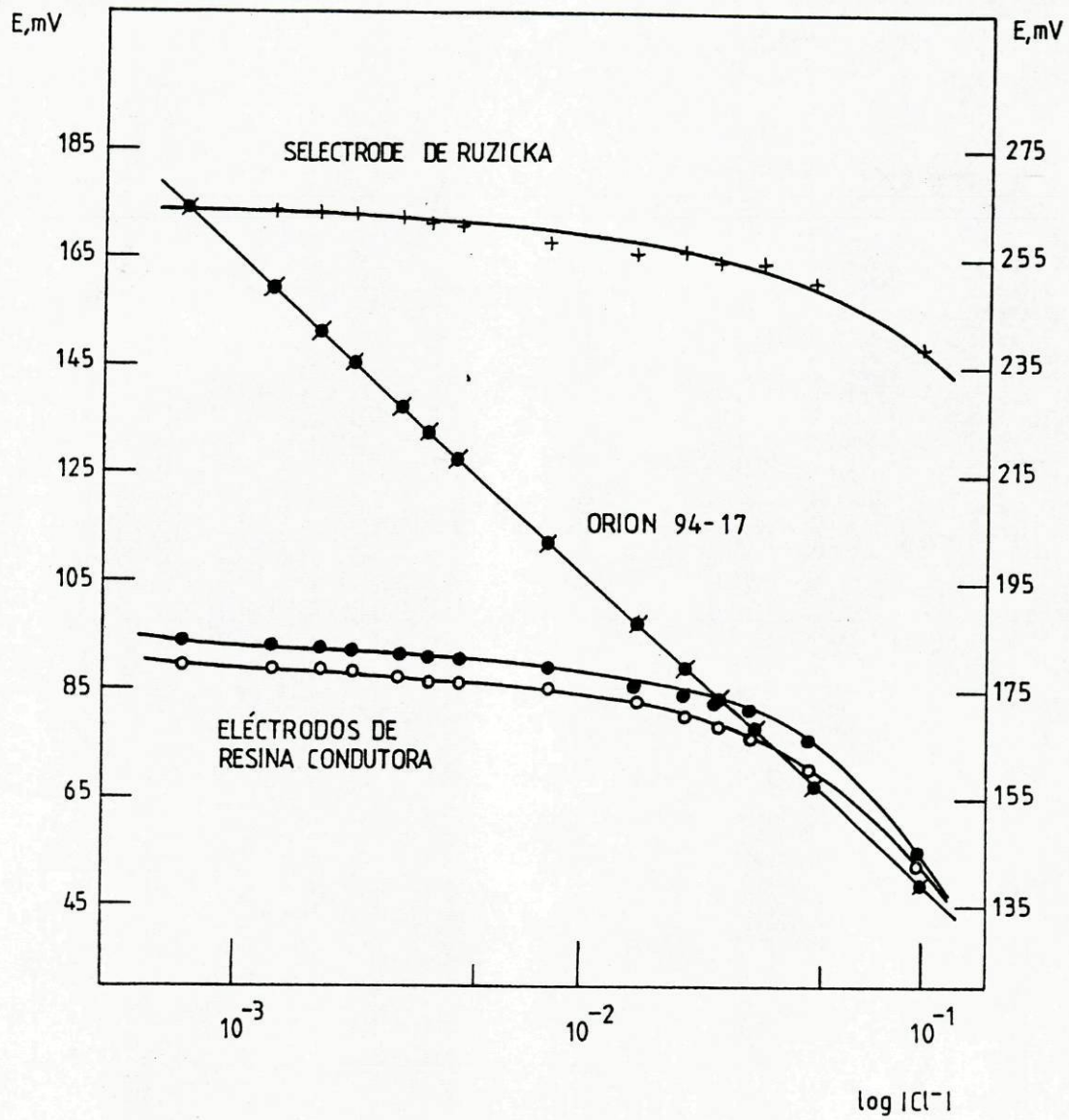


Fig. 3.4.2.5- Variação do potencial de resposta a anião cloreto de dois eléctrodos de resina condutora e um Selectrode de Ruzicka sensíveis a catião cobre(II), após imersão prolongada em solução de cloreto de sódio≈10^{-3}M. Apresenta-se também a variação de potencial de um eléctrodo da marca Orion, modelo 94-17A sensível a anião cloreto, medida simultaneamente.

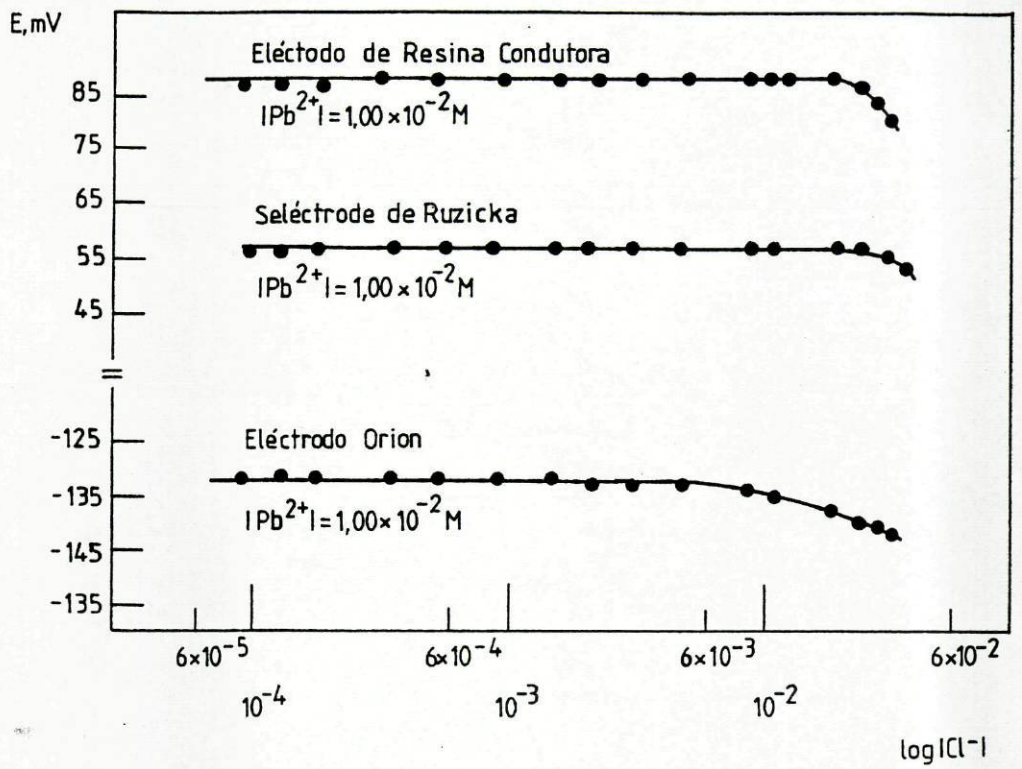


Fig. 3.4.2.6- Avaliação da interferência do anião cloreto nos eléctrodos de resina condutora, Selectrode de Ruzicka e Orion, modelo 94-29, sensíveis ao catião chumbo(II) (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

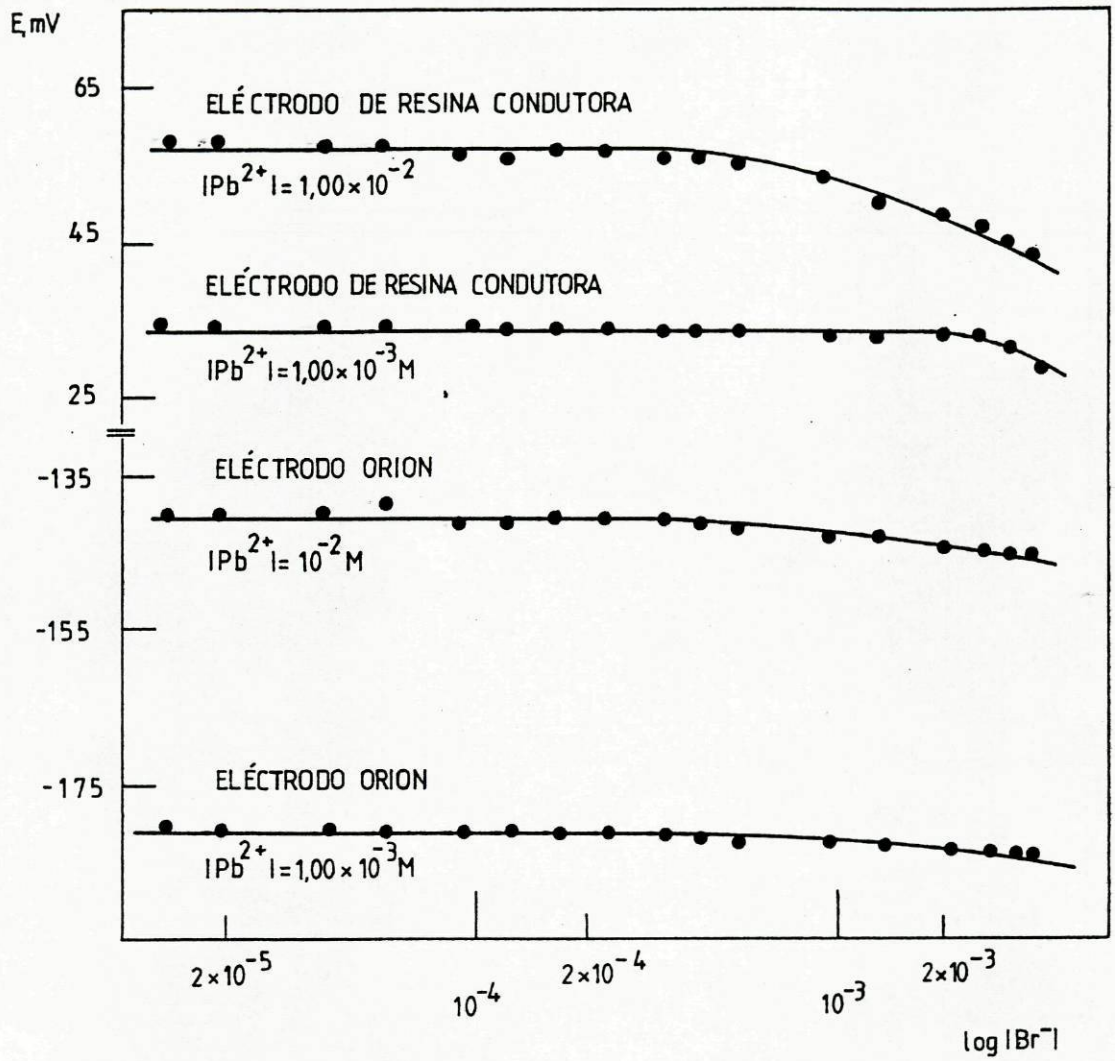


Fig. 3.4.2.7- Avaliação da interferência do anião brometo nos eléctrodos de resina condutora e Orion, modelo 94-29 sensíveis ao catião chumbo(II) (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

do apenas ao nível de ordens de grandeza.

Os resultados apresentados na Tabela 3.4.2.2 mostram que a extensão da interferência de cloreto e brometo nos eléctrodos com suporte de resina condutora e nos eléctrodos comerciais é semelhante; a interferência do anião brometo é mais acentuada que a do anião cloreto, mas em ambos os casos a interferência decresce com a diminuição da concentração de catião chumbo(II). Este comportamento é semelhante ao encontrado para os eléctrodos selectivos de catião cobre(II). A extensão das interferências obtidas para os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II) (Tabela 3.4.2.2) é, porém, menor que a das encontradas para o eléctrodo sensível ao catião cobre(II) (Tabela 3.4.2.1), sendo essa diferença particularmente nítida no caso do anião cloreto.

Quando se procura a explicação da interferência na ocorrência das reacções representadas pela equação geral |3.4.2.1|, que para o caso dos eléctrodos selectivos de catião cobre(II) se mostrou ser razoável, verifica-se que não é válida para o presente caso. Como mostra a Tabela 3.4.2.2, as concentrações de halogeneto a partir das quais ocorre interferência, calculadas a partir da constante de equilíbrio |3.4.2.2| são, neste caso, várias ordens de grandeza superiores às obtidas experimentalmente e de tal forma elevadas que excluem a possibilidade de ser este o mecanismo que pode justificar a interferência.

A ideia de que não ocorre, pelo menos em extensão significativa, a reacção apresentada pela equação |3.4.2.1|, é reforçada pelo facto de não se ter observado, após a realização das experiências em que os eléctrodos eram mantidos durante largos períodos de tempo em contacto com soluções de halogenetos, qualquer alteração macroscopicamente detectável do aspecto da membrana, contrariamente ao que se verificou, como referido anteriormente, para eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II).

Tabela 3.4.2.2

Comparação dos valores de concentração a que começa a ocorrer interferência de halogenetos nos eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) com os previstos a partir dos produtos de solubilidade

$\lvert Pb^{2+}\rvert$ (M)	$\lvert X^{-}\rvert$ (M)			
	Calculada[a]	Resina Condutora	Orion 94-82	Selectrode de Ruzicka
		Interferência de cloreto		
10^{-2}	$3,5\times10^{2}$	2×10^{-2}	8×10^{-3}	3×10^{-2}
		Interferência de brometo		
10^{-2}	1,0	7×10^{-4}	6×10^{-4}	b
10^{-3}	3,2	2×10^{-3}	1×10^{-3}	b

a) Calculada pela equação 3.4.2.2 do texto a partir dos seguintes valores de pK_{so} (para 25°C e I=0) [223]: PbS, 27,5; Ag_2S, 50,1; AgCl, 9,74; AgBr, 12,30

b) Não determinado.

Alternativamente à interferência de eléctrodo anteriormente discutida, a interferência de halogenetos pode ser justificada com uma interferência de solução, originada pela formação de halogenocomplexos de catião chumbo(II). Para se avaliar esta possibilidade de interpretação efectuou-se o cálculo da percentagem de catião chumbo(II) livre (desprezando a formação de hidroxocomplexos), em soluções de diferentes concentrações de halogenetos, num intervalo que contém os valores para os quais se observou interferência de halogenetos; do balanço material de catião chumbo(II)

$$|Pb|_{tot} = |Pb| + |PbX| + |PbX_2| + ... =$$

$$= |Pb| \ (1 + \beta_1|X| + \beta_2|X|^2 + ...)$$

ou

$$|Pb|_{tot} = |Pb|(1 + \sum_{1}^{i} \beta_i \ |X|^i)$$

vem

$$|Pb|/|Pb|_{tot} = 1/(1 + \sum_{1}^{i} \beta_i \ |X|^i) \qquad (3.4.2.3)$$

em que $|Pb|$ e $|Pb|_{tot}$ representam, respectivamente, a concentração não complexada e total do catião chumbo(II), β_i a constante de formação global das espécies $|PbX_i|^{2-i}$ e $|X|$ a concentração do halogeneto livre. Os resultados obtidos (Tabela 3.4.2.3) evidenciam que é significativa a parcela da concentração total de catião chumbo(II) que se encontra complexada, sendo mais significativa a extensão da complexação no caso do anião brometo, o que está de acordo com os resultados experimentais. Assim, a interferência de halogenetos parece poder ser, no caso do eléctrodo sensível para catião chumbo(II), atribuída fundamentalmente à formação de halogenocomplexos do catião.

Tabela 3.4.2.3

Percentagem de catião chumbo(II) não complexado em presença de halogenetos[a]

$\lvert X^- \rvert^b$(M)	Cloreto	Brometo
10^{-3}	96%	94%
10^{-2}	72%	61%
10^{-1}	18%	8%

a) Calculada pela equação 3.4.2.3 do texto a partir dos seguintes valores (logaritmos) de β_j (para 25^{0}C e I=0) [223] : sistema Pb^{2+}- Cl^-, β_1=1,59, β_2=1,8, β_3=1,7 e β_4=1,4; sistema Pb^{2+}- Br^-, β_1=1,77, β_2=2,6, β_3=3,0, β_4=2,3 e β_5=1,6

b) Concentração de halogeneto livre.

A situação é aqui menos complexa que a verificada anteriormente para o eléctrodo sensível ao catião cobre(II) por não existir o estado de oxidação +1.

Por outro lado, a semelhança de comportamento dos eléctrodos com suporte de resina condutora com os eléctrodos comerciais ensaiados simultaneamente, permite concluir que não ocorre contacto entre a prata metálica do suporte e as soluções em que o eléctrodo é utilizado, semelhantemente ao que se verifica no caso do eléctrodo selectivo para catião cobre(II) com suporte de resina condutora.

Eléctrodo sensível ao catião cádmio(II)

Os resultados obtidos, neste caso são exemplificados nas fig. 3.4.2.8 e 3.4.2.9, de onde se pode concluir ser nítido o efeito da interferência provocado pela presença do anião brometo, enquanto que o anião cloreto não interfere até um valor de concentração de cerca de 5×10^{-2} M. É também nítido, a partir dos resultados contidos na fig. 3.4.2.8, que o comportamento do eléctrodo com suporte de resina condutora é semelhante ao do eléctrodo da marca Orion, o mesmo sucedendo relativamente ao Selectrode de Ruzicka (fig. 3.4.2.9).

Tal como se evidenciou anteriormente para os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), também no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cádmio(II), a comparação entre os valores limites da concentração de halogeneto a que ocorre a interferência determinados experimentalmente, com os valores obtidos por cálculo a partir da equação semelhante a |3.4.2.2| (Tabela 3.4.2.4), mostra má concordância de valores pelo que a interferência não actua pela formação de cloreto de prata(I) (esta só ocorreria a concentrações extremamente elevadas de cloreto). Aliás, tal como no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião chumbo(II), também não se observou neste caso qualquer alteração da superfície da membrana quando o eléctrodo era utilizado em soluções em que o anião cloreto ou bro

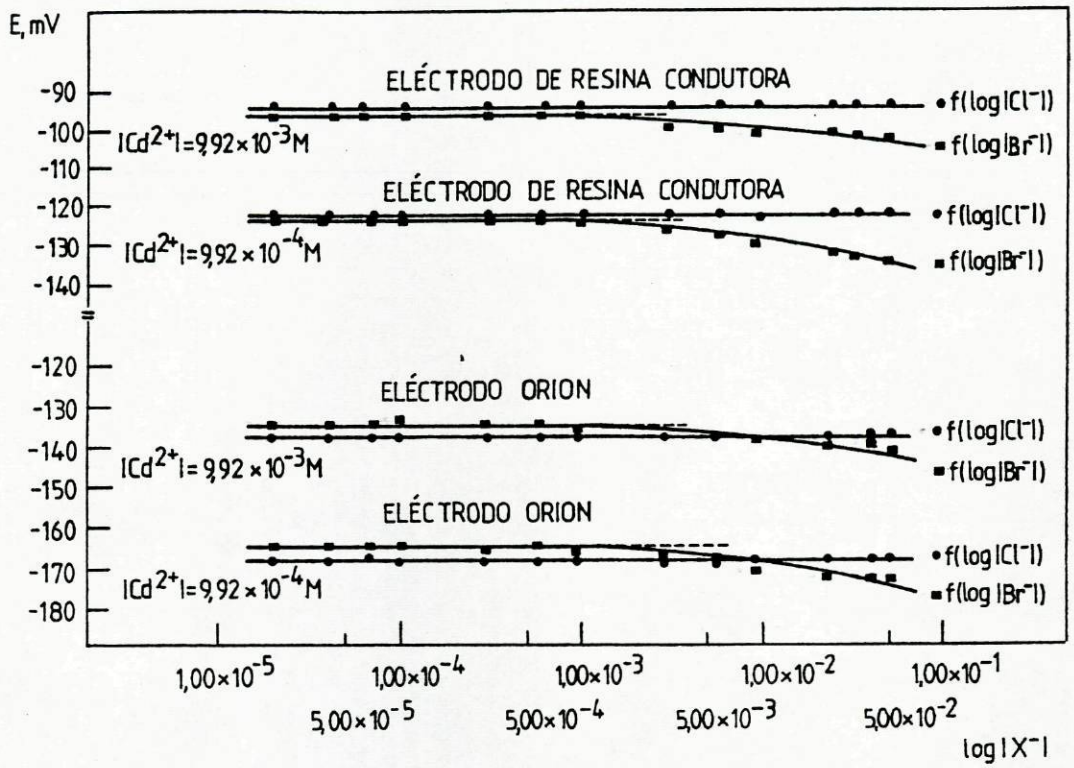


Fig. 3.4.2.8- Avaliação da interferência dos aniões cloreto e brometo nos eléctrodos de resina condutora e Orion, modelo 94-48, sensíveis ao catião cádmio(II) (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

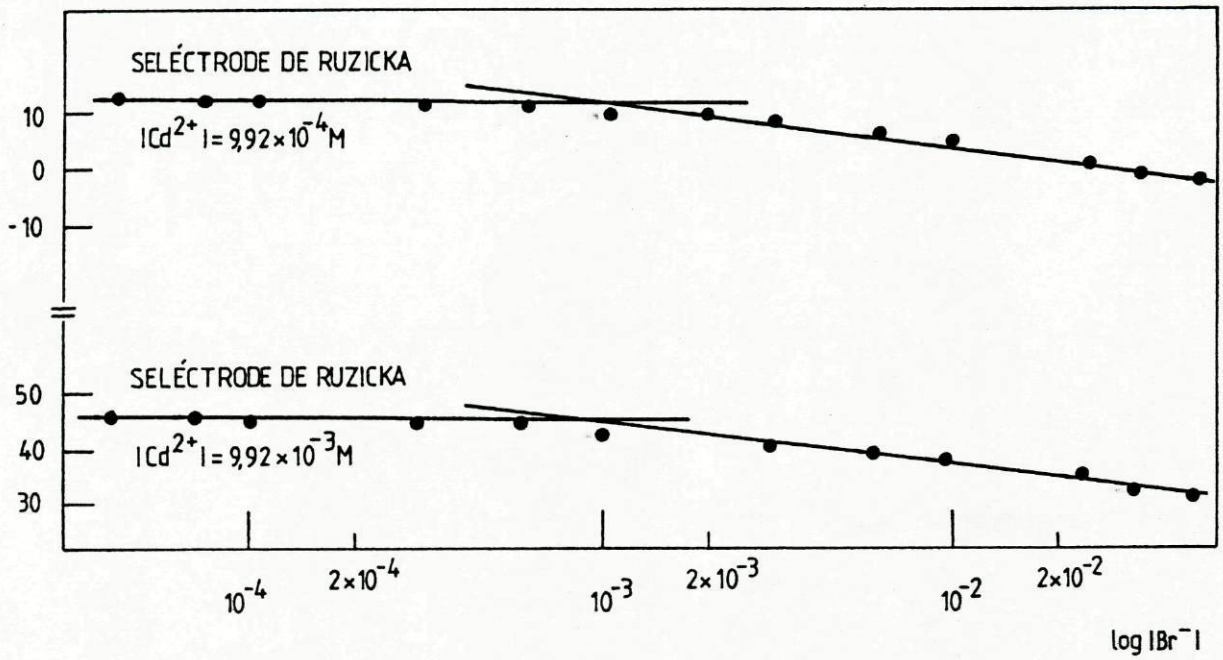


Fig. 3.4.2.9- Avaliação da interferência do anião brometo no Selectrode de ,Ruzicka sensível ao catião cádmio(II) (força iónica I=0,2M ajustada com nitrato de potássio)

Tabela 3.4.2.4

Comparação dos valores de concentração a que começa a ocorrer interferência de halogenetos nos eléctrodos sensíveis a catião cádmio(II) com os previstos a partir dos produtos de solubilidade

$\lvert Cd^{2+}\rvert$ (M)	$\lvert X^-\rvert$ (M)		
	Calculada[a]	Resina Condutora	Orion 94-48
	Interferência de cloreto		
10^{-2}	$6,3\times10^{2}$	b	b
10^{-3}	$2,0\times10^{3}$	b	b
	Interferência de brometo		
10^{-2}	1,8	7×10^{-4}	6×10^{-4}
10^{-3}	5,6	2×10^{-3}	1×10^{-3}

a) Calculada [5,6] pela equação 3.4.2.2 do texto a partir dos seguintes valores de pK_{so} (para 25°C e I=0) [223] : CdS, 27; Ag_2S, 50,1; AgCl, 9,74; AgBr 12,30

b) Não se observou interferência até $\lvert Cl^-\rvert=5,0\times10^{-2}M$.

meto estavam presentes.

À semelhança do que se fez para o eléctrodo sensível a catião chumbo(II) também se avaliou a possibilidade das interferências serem causadas pela formação de halogenocomplexos de catião cádmio(II), para o que se calculou a percentagem de catião complexado a diferentes níveis de concentração de halogeneto, pelo processo referido anteriormente, (Tabela 3.4.2.5). Os resultados obtidos mostram que seria de esperar um efeito de interferência não só do anião brometo mas também de anião cloreto, que não foi detectada experimentalmente até aos níveis de concentração em que se realizaram os ensaios.

A comparação dos valores calculados para a extensão da formação de halogenocomplexos de catião cádmio(II) e chumbo(II) (Tabela 3.4.2.3 e 3.4.2.5), mostra que seria ainda de esperar que o efeito provocado pela formação de halogenocomplexos se manifestasse mais nitidamente no eléctrodo sensível ao catião cádmio(II) do que no de chumbo(II), o que realmente não acontece; estes factos sugerem que a interferência de halogenetos nestes eléctrodos não pode ser explicada somente pela formação de halogenocomplexos e que devem estar em jogo, em maior ou menor extensão, outros fenómenos que envolvem a própria membrana, como sucede com os eléctrodos selectivos de catião cobre(II).

A partir do comportamento observado para os eléctrodos com suporte de resina condutora comparativamente com o dos eléctrodos Orion e Selectrode de Ruzicka, é possível concluir que, tal como sucede com os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II), o processo de construção utilizado também neste caso dá origem a membranas em que não ocorre contacto das soluções em que são utilizados com a prata metálica do suporte.

Tabela 3.4.2.5

Percentagem de catião cádmio(II) não complexado em presença de halogenetos[a]

$\|X^-\|^b$ (M)	Cloreto	Brometo
10^{-3}	91%	88%
10^{-2}	50%	40%
10^{-1}	7%	3%

a)Calculada por $|Cd|/|Cd|_{total}=1/(1+\Sigma\beta_i|X|^i)$, a partir dos seguintes valores (logaritmos) de β_j (para 25°C e I=0) [223]: sistema Cd^{2+} -Cl^-, β_1=1,98, β_2=2,6, β_3=2,4, e β_4=1,7; sistema Cd^{2+} - Br^-, β_1=2,14, β_2=3,0, β_3=3,0 e β_4=2,9

b)Concentração de halogeneto livre.

3.5 - DURABILIDADE

O tempo de vida de um eléctrodo de membrana cristalina é um valor impossível de ser indicado com exactidão, em termos absolutos ou comparativos, uma vez que depende muito de uma característica intrínseca do eléctrodo que é a espessura da respectiva membrana e é bastante condicionado por outros factores, nomeadamente a frequência dos polimentos a que a membrana é sujeita. Este factor, por sua vez, depende da composição das soluções em que o eléctrodo é utilizado e da natureza do próprio sensor, que pode obrigar ou não a que o eléctrodo seja submetido a polimentos sistemáticos antes da sua utilização.

No caso presente, verificou-se que os eléctrodos com suporte de resina condutora só tiveram de ser colocados fora de uso quando se observou, por inspecção visual, que a membrana se tinha desgastado (isto é, por o suporte de resina condutora ficar exposto), nunca se tendo encontrado situações em que os eléctrodos tivessem deixado de funcionar por outras causas desconhecidas. Este facto leva a pensar que, para além do desgaste da membrana, não há outras razões que limitem o tempo de vida dos eléctrodos.

Alguns dos eléctrodos construídos, utilizados em condições normais, mantiveram-se em funcionamento por períodos de mais de 2 anos; pode-se ainda referir que alguns deles foram novamente utilizados 5 anos depois de terem sido construídos, após terem sido guardados secos com a membrana ao abrigo da luz durante grande parte deste período; após uma operação de polimento e um condicionamento de 24 horas, verificou-se que os eléctrodos se encontravam, de novo, em perfeitas condições de funcionamento.

Por último, é de realçar que, dado o processo como se faz a aplicação do sensor sobre o suporte de resina conduto-

ra e a forma como posteriormente se efectua o primeiro polimento grosseiro da membrana (sobre uma placa de vidro), a membrana nunca apresenta uma espessura uniforme de unidadade para unidade. Aliás, o próprio processo de construção não permite controlar facilmente a espessura da membrana quando da sua formação. Estes factos justificam que eléctrodos construídos ao mesmo tempo e submetidos a utilização e tratamento semelhante, possam apresentar tempos de vida significativamente diferentes.

4 - CONCLUSÕES

Os eléctrodos construídos no presente estudo apresentam características de funcionamento semelhantes às das respectivas unidades comerciais ensaiadas simultaneamente, excepto no caso do eléctrodo sensível ao catião chumbo(II), que se verificou ser da qualidade inferior à do correspondente eléctrodo da marca Orion, modelo 94-82.

Para qualquer um dos três eléctrodos estudados neste trabalho, verificou-se que a reprodutibilidade de resposta entre diferentes unidades era menor que a observada anteriormente para os eléctrodos sensíveis ao catião prata(I)/ /anião sulfureto |2| e aniões halogenetos |4|, mesmo para o eléctrodo sensível ao anião iodeto, cuja qualidade quanto à reprodutibilidade era inferior à dos outros.

A estabilidade da resposta dos eléctrodos encontrada ao longo do tempo também foi de pior qualidade que a dos eléctrodos anteriormente construídos |2, 4|; contudo, a reprodutibilidade dos potenciais que os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II) e cádmio(II) fornecem ao longo de um dia de trabalho, é suficientemente boa para os eléctrodos poderem ser utilizados sem limitações em determinações por potencio-

metria directa. Quanto ao eléctrodo sensível ao catião chumbo(II), a reprodutibilidade da resposta já não é tão boa, pelo que a utilização do eléctrodo tem de se rodear de mais precauções: é necessário efectuar polimentos frequentos da membrana para renovar a sua superfície, que se oxida facilmente, e é conveniente submeter o eléctrodo a calibrações mais frequentes.

Os valores do limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção dos eléctrodos estudados (Tabela 4.1) são da ordem de grandeza dos melhores valores que se podem encontrar referidos na literatura para os respectivos casos. Comparando os valores obtidos para os três tipos de eléctrodos estudados, concluiu-se que, tal como seria de esperar, os menores valores destas grandezas são obtidos para o eléctrodo de catião cobre(II), cuja membrana contém o sulfureto mais insolúvel dos três.

Os valores dos potenciais normais dos eléctrodos estudados (Tabela 4.2) afastam-se dos valores previstos teoricamente |48, 215| por modelos utilizados com êxito para interpretar os valores deste parâmetro para eléctrodos diversos, incluindo os com suporte de resina condutora estudados anteriormente, sensíveis a catião prata(I)/anião sulfureto |2| e aniões halogeneto |4|. O afastamento observado é muito mais significativo no caso do eléctrodo sensível ao catião chumbo(II) que no dos eléctrodos sensíveis aos catiões cocobre(II) e cádmio(II).

No caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) e chumbo(II), os valores são ligeiramente mais elevados que os previstos teoricamente para uma membrana com actividade de prata metálica unitária, o que pode ser justificado pela complexidade estrutural dos sensores; no caso dos eléctrodos sensíveis a catião cobre(II), a ocorrência de uma fase ternária no sensor |77| desempenha um papel fundamental no funcionamento do eléctrodo |78|.

TABELA 4.1

Limite inferior de resposta linear (LIRL) e limite inferior de detecção (LID) dos eléctrodos com suporte de resina condutora

Eléctrodo	L.I.R.L.	L.I.D.
Cu	$\approx 10^{-7}$	a)
Pb	4×10^{-6}	10^{-6}
Cd	10^{-5}	2×10^{-6}

a) não se efectuaram determinações em soluções mais diluidas que 10^{-7}M

TABELA 4.2.

Potenciais normais dos eléctrodos com suporte de resina condutora e sua comparação com valores calculados (mV) [a,b]

	Experimental			Calculado	
Eléctrodo	Resina Condutora	Orion	Selectrode de Ruzicka	$a_{Ag}=1$	$a_S=1$
Cu	+506	+544	c	+448[a] +464[b]	+595
Pb	+376	+179	+393	+151	+354
Cd	+215	+184	+372	+123	+326

a) M. Koebel, **Anal. Chem.**, **46**, 1559 (1974) [48]

b) R.B. Buck e V. Rogers Shepard Jr., **Anal. Chem.**, **46**, 2097 (1974) [215]

c) Não determinado neste trabalho; Ruzicka refere o valor +611 mV (E.H. Hansen, C.G. Lamm e J. Ruzicka, **Anal. Chim. Acta**, **59**,403 (1972) [81])

Os eléctrodos selectivos de catião chumbo(II) com suporte de resina condutora apresentam um valor extremamente elevado de potencial normal em relação ao referido valor teórico; o valor é mesmo superior ao teoricamente previsto para uma actividade unitária de enxofre elementar na membrana o que se deve provavelmente à acentuada tendência para esta se oxidar de forma extensa e continuada. Admite-se que, ao contrário do que sucede nos outros casos, a prata metálica difundida a partir da resina não seja suficiente para remover, por redução, o enxofre que se forma. Resulta, assim, que a membrana não se encontra em equilíbrio químico, o que poderá também estar na origem da maior instabilidade de potenciais que se observou para este eléctrodo.

Os valores dos declives dos três eléctrodos construídos são da ordem de grandeza dos previstos teoricamente para os eléctrodos de carga +2, embora seja de referir que o eléctrodo sensível a catião cádmio(II) apresenta, aliás tal como os respectivos eléctrodos comerciais, valores de declive ligeiramente superiores aos previstos.

O traçado dos diagramas de Reilley permitiu definir intervalos em que as variações de pH não afectam o potencial dos eléctrodos quando mergulhados numa solução do ião principal de concentração constante (Tabela 4.3). A variação do potencial dos eléctrodos a valores mais elevados do pH é devida, para qualquer um dos casos, à protólise do catião, enquanto que o limite inferior do patamar operacional é uma consequência da solubilidade do sensor em meio ácido. Assim, não é de estranhar que os eléctrodos sensíveis ao catião cobre(II) possam ser utilizados em soluções mais ácidas que os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) e cádmio(II).

Sendo os produtos de solubilidade dos sulfuretos destes dois catiões idênticos não é de esperar o valor elevado do limite inferior do patamar operacional observado para o eléctrodo sensível ao catião chumbo(II) quando comparado com

TABELA 4.3.

Zonas de pH em que os eléctrodos com suporte de resina condutora mantêm potencial constante

$\|M^{2+}\|$	Cu	Pb	Cd
10^{-2}	<1,5-5,5	3,5-5,2	<2-6,2
10^{-3}	<1,5-6,0	3,5-6,0	<2-7,0
10^{-4}	3,8-6,5	3,5-7,0	<2-7,5
10^{-5}	4,5-6,5		

o do eléctrodo sensível a catião cádmio(II); esta discrepância é, provavelmente uma consequência da fácil solubilização, por soluções ácidas, do sulfato de chumbo(II) que se forma por oxidação da membrana originando um acréscimo de catião chumbo(II) à sua superfície.

Para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II), é de sublinhar, ainda, a diferença de comportamento observada entre os eléctrodos com suporte de resina condutora e da marca Orion, por um lado, e o Selectrode de Ruzicka, por outro, já que este apresenta um valor mais elevado para o limite inferior do patamar operacional que os dois primeiros; este facto está em bom acordo com a extensão do ataque à membrana por soluções ácidas que se verificou ser tanto mais extensa quanto menor for o grau de agregação do respectivo sensor |218--220|.

Na generalidade, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos com suporte de resina condutora estudados neste trabalho relativos a interferências de catiões são semelhantes aos dos eléctrodos da marca Orion e Radiometer (Selectrode de Ruzicka), quando ensaiados nas mesmas condições experimentais. É de realçar que, para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo(II) e cádmio(II), quer de resina condutora quer comerciais, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos relativamente ao catião cobre(II) são muito inferiores aos teóricos, calculados a partir dos produtos de solubilidade, isto é, a amplitude da interferência é muito inferior à que a teoria prevê. Esta situação pode ser justificada pelo facto do sulfureto de cobre(II) que se forma à custa do sulfureto do ião principal não recobrir completamente a superfície da membrana, e é semelhante à encontrada anteriormente para os eléctrodos sensíveis a halogenetos |4|.

A comparação da extensão das interferências de halogenetos nos eléctrodos selectivos cujo estudo se realizou

neste trabalho permite concluir que o seu efeito se faz sentir pela seguinte ordem crescente: eléctrodo selectivo para catião cádmio(II)<eléctrodo selectivo para catião chumbo(II) < < eléctrodo selectivo para catião cobre(II); que é sempre mais acentuado o efeito produzido pelo anião brometo que o produzido pelo anião cloreto; e que em ambos os casos, o efeito é tanto menor quanto mais baixa for a concentração de catião primário (Tabela 4.4).

Os resultados evidenciam que a formação de halogeneto de prata(I) à superfície da membrana à custa das reacções representadas pela equação

$$Ag_2S(s) + M^{2+}(aq) + 2X^-(aq) \rightleftarrows MS(s) + 2AgX(s) \qquad (4.1)$$

não justifica inteiramente a extensão observada para as interferências dos aniões cloreto e brometo, já que no caso dos eléctrodos selectivos para catiões chumbo(II) e cádmio(II), as concentrações de halogeneto a que começam a ocorrer interferências diferem significativamente das que se obtiveram por cálculo supondo que elas se devem a estas reacções. No caso do eléctrodo sensível ao catião cobre(II), tem sido considerada a formação de catião cobre(I) à superfície da membrana, estabilizado pela formação de clorocomplexos, mas no caso dos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo(II) e cádmio(II) a formação de clorocomplexos dos iões principais não fornece uma interpretação coerente dos resultados já que faria prever comportamento semelhante para os dois casos ao passo que, experimentalmente, se verificou que o anião cloreto não interferia no eléctrodo de catião cádmio(II), mas apenas no de catião chumbo(II).

Contudo, os resultados obtidos no estudo das interferências de halogenetos suportam a ideia avançada em trabalhos anteriores |2-4| e confirmada por microscopia electróni

TABELA 4.4.

Concentrações mínimas de interferência de cloreto e brometo nos eléctrodos com suporte de resina condutora e sua comparação com valores calculados

$\|M^{2+}\|$ (M)	Cu		Pb		Cd	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
			Interferência de cloreto			
10^{-2}	$5,0\times10^{-3}$	$2,5\times10^{-2}$	2×10^{-2}	$3,5\times10^{+2}$	b)	$6,3\times10^{2}$
10^{-3}	$1,3\times10^{-2}$	$8,0\times10^{-2}$	-	-	b)	$2,0\times10^{3}$
10^{-4}	$2,0\times10^{-2}$	$2,5\times10^{-1}$	-	-	-	-
			Interferência de brometo			
10^{-2}	$1,5\times10^{-4}$	$8,0\times10^{-5}$	7×10^{-4}	1,0	7×10^{-4}	1,8
10^{-3}	$4,0\times10^{-4}$	$2,5\times10^{-4}$	2×10^{-3}	3,2	2×10^{-3}	5,6
10^{-4}	$9,0\times10^{-4}$	$8,0\times10^{-4}$	-	-	-	-

a) Interferência devida a

$$Ag_2S(s) + M^{2+}(aq) + 2X^-(aq) \quad MS(s) + 2AgX(s)$$

$$1/K = |M^{2+}| \times |X^-| = K_{so}(MS) \times K_{so}{}^2(AgX)/K_{so}(Ag_2S)$$

b) Não se observou interferência até $|Cl^-| = 5,0 \times 10^{-2}M$

ca |207, 208|, de que a resina condutora desempenha, nestes eléctrodos, o papel de contacto de prata metálica com a camada sensora (além de suporte físico), pois mostra-se que não ocorre contacto entre a prata metálica da resina epoxi e a solução em que os eléctrodos são ensaiados.

Em conclusão, os resultados gerais da avaliação dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) reforçam as conclusões do estudo das características de funcionamento dos eléctrodos sensíveis ao catião prata(I)/anião sulfureto e aos aniões cloreto, brometo e iodeto realizados anteriormente |2-4|, nomeadamente, que a utilização de uma resina condutora, constituida por uma resina epoxi com pequenas partículas de prata metálica dispersas, como suporte de sensores formados por mistura de sulfureto de prata(I) com outro sal conveniente, é um processo adequado para a construção de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina. Na realidade, o processo de construção desenvolvido, pela sua economia, simplicidade de execução, e ausência de necessidade de recorrer a meios técnicos muito sofisticados, torna a potenciometria com eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina verdadeiramente acessível e a sua utilização possível em qualquer laboratório, mesmo sem grandes recursos técnicos.

Os eléctrodos construídos por esta técnica são robustos, duráveis e de manuseamento e transporte fácil, o que se deve à ligação interior da membrana se fazer directamente por meio de um contacto sólido à própria resina, funcionalmente semelhante aos usados nos eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina de construção mais recente, em que foram eliminados a solução e o eléctrodo de referência interno.

A membrana dos eléctrodos construídos por este processo, é, sob o ponto de vista macroscópico, uma superfície re

gular, fina, lisa e brilhante, que não retem, de modo significativo, porções da solução em que o eléctrodo tenha sido imerso. Este facto é uma consequência dos melhoramentos sucessivamente introduzidos no processo de construção dos eléctrodos de resina condutora, que, no presente trabalho, foram aperfeiçoados relativamente aos usados anteriormente na preparação de eléctrodos sensíveis a catião prata(I)/anião sulfureto e halogenetos construídos anteriormente por esta técnica |2-4|. Assim, nos eléctrodos a que este trabalho se refere, não é nítida qualquer diferença de velocidade de resposta das unidades com suporte de resina condutora quando comparada com a das correspondentes unidades comerciais ensaiadas simultaneamente, ao contrário do que se observou anteriormente para os eléctrodos sensíveis a halogenetos |4|. Os melhoramentos do processo de construção passaram a permitir a renovação da membrana com facilidade, por polimento, o que possibilitou que o mesmo eléctrodo pudesse manter boas características de funcionamento durante longo tempo, aumentando, assim, a sua durabilidade.

Embora a aparência macroscópica da superfície da membrana dos eléctrodos selectivos construídos seja regular e lisa, as observações efectuadas por microscopia electrónica |207, 208| permitiram concluir que é constituida por um grande número de partículas microcristalinas separadas por pequenas zonas de material epoxi; o que, considerando as recomendações da IUPAC |205, 204|, sugere que este tipo de eléctrodos possa ser incluído no grupo dos eléctrodos cristalinos de membrana heterogénea. É, contudo, de sublinhar que, na pequena parte da superfície em que a resina não é recoberta pelos cristais de sensor, não se encontraram, por microscopia electrónica de varrimento, indícios da presença de prata metálica, o que comprova a conclusão que se tirou da análise das características de funcionamento dos eléctrodos, as quais são compatíveis com a ausência de contacto directo da prata

metálica do suporte com a solução em que os eléctrodos são utilizados.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] V. Olson, **Chemistry** , **48**(4), 29, (1975)

[2] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim.**, **21**,15, (1979)

[3] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Quimica Nova**, 3, 2, (1980)

[4] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim.**, **21**, 153, (1979)

[5] P.L. Bailey, **Analysis with Ion-Selective Electrodes** , Heyden, London (1976)

[6] R. Jasinski, I. Trachtenberg e G. Rice, **J. Electrochem. Soc.**,**121**, 363 (1974)

[7] S. Kamata, M. Higo, T. Kamibeppu e I. Tanaka, **Chem. Lett.**,**287**, (1982)

[8] M.M.A. Burdin, J. Mesplede e M. Porthault, **C.R. Acad. Sc. Paris, Serie C, 276**, 65 (1973)

[9] R.W. Cattrall e C.P. Pui, **Anal. Chim. Acta**, **83**, 355, (1976)

[10] A.E. Owen, **Journal of Non-Crystalline Solids** , 35, 999 (1980)

[11] C. Bohnke, A. Saida, e G. Robert, **C.R. Acad. Sc. Paris, Serie C, 97** (1980)

[12] M.T. Cheung, **The Hong Kong Baptist College Academic Journal** , 4, 225 (1977)

[13] W. Szczepaniak, J. Malicka e K. Ren, **Chem. Anal. (Warsaw)** , 20, 1141 (1975)

[14] J. Ruzicka e J.C. Tjell, **Anal. Chim. Acta**, 43, 346 (1970)

[15] S. Lal e G.D. Christian, **Anal. Chim. Acta**, 52, 41(1970)

[16] J. Ruzicka e J.C. Tjell, **Anal. Chim. Acta**, **51**, 1 (1970)

[17] M. Sharp, **Anal. Chim. Acta**, **59**, 137 (1972)

[18] R.W. Cattrall e C.P. Pui, **Anal. Chim. Acta, 88**, 185 (1977)

[19] J. Pick, K. Toth. e E. Pungor, **Anal. Chim. Acta, 61**, 69 (1972)

[20] J. Pick, K. Toth. e E. Pungor, **Anal. Chim. Acta, 65**, 240 (1973)

[21] E. Pungor, K. Toth., M.K. Papay, L. Polos, H. Malina, M. Grasserbauer, E. Hoke, M.F. Hebel e K. Persy, **Anal. Chim. Acta, 109**, 279 (1979)

[22] M.F. El-Tarras, E. Pungor e G. Nagy, **Anal. Chim. Acta, 82**, 285 (1976)

[23] T. Anfalt e D. Jagner, **Anal. Chim. Acta, 56**, 477 (1971)

[24] R.E. Van der Leest, **Analyst , 102**, 509 (1979)

[25] E.G. Harsanyi, K. Toth e E. Pungor, **Anal. Chim. Acta, 152**, 163 (1983)

[26] W.E. Van der Linden e R. Oostervink, **Anal. Chim. Acta, 101**, 419 (1978)

[27] H. Hirata e K. Date, **Talanta , 17**, 883 (1970)

[28] A. Hulanicki, M. Trojanowicz, M. Cichy, **Talanta , 23**, 47 (1976)

[29] A. Hulanicki, A. Lewenstam, **Talanta , 23**, 661(1976)

[30] A. Hulanicki, M. Trojanowicz e T. vel Krawczyk, **Water Research. , 11**, 627 (1977)

[31] A. Hulanicki, T.K. vel Krawczyk, e A. Lewenstam, **Anal. Chim. Acta, 158**, 343 (1984)

[32] H. Hirata, K. Higashiyama e K. Date, **Anal. Chim. Acta, 51**, 209 (1970)

[33] L.F. Heerman e G.A. Rechnitz, **Anal. Chem., 44**, 1655 (1972)

[34] T. Hepel, M. Hepel, M. Leszko, **Analyst ,102**, 132 (1977)

[35] T. Hepel, **Anal. Chim. Acta, 123**, 151 (1981)

[36] T. Hepel, **Anal. Chim. Acta, 123**, 161 (1981)

[37] K. Okamoto, S. Kawai, **Jap. J. Appl. Phys., 12**,1130 (1973)

[38] J. Veseley, **Collection Czechoslovak Chem. Commun,**, **36**, 3364 (1971)

[39] D. Midgley, **Anal. Chim. Acta**, **87**, 7 (1976)

[40] Radiometer, **F112 Cu Cupric Selectrode** , Copenhaga

[41] M. Neshkova, H. Sheytanov, **J. Electroanal. Chem.**, **102**, 189 (1979)

[42] G.J.M. Heijne, W.E. van der Linden, G. den Boef, **Anal. Chim. Acta**, **89**, 287 (1977)

[43] G.J.M. Heijne, W.E. van der Linden, **Anal. Chim. Acta**, **93**, 99 (1977)

[44] S. Ikeda, N. Matsuda, G. Nakagawa e K. Ito, **Solid State Ionics**, **3/4**, 197 (1981)

[45] F.C. Chang, **J. Chinese Chem. Soc.**, **28**, 15 (1981)

[46] G.J.M. Heijne, W.E. van der Linden, G. den Boef, **Anal. Chim. Acta**, **98**, 221 (1978)

[47] V.K. Olson, J.D. Carr, R.D. Hargens, R.K. Force, **Anal. Chem.**, **48**,1228 (1976)

[48] M. Koebel, **Anal. Chem.**, **46**, 1559 (1974)

[49] D. J. Crombie, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Talanta** , **21**, 1094 (1974)

[50] G.J. Moody, N.S. Nassory, J.D.R. Thomas, D. Betteridge, P.Szepesvary, B.J. Wright, **Analyst** , **104**, 348 (1979)

[51] G.J.M. Heijne, W.E. van der Linden, **Anal. Chim. Acta**, **96**, 13 (1978)

[52] Philips Industries, **Guide to the use of ion-selective electro--des type IS550**, Eindhoven (1973)

[53] L. Alcacer, M.R. Barbosa, R.A. Almeida, M.F. Marzagão, **Rev. Port. Quim.**, **15**, 192 (1973)

[54] J.W. Ross em R.A. Durst (ed.), **Ion-Selective Electrodes** , NBS Special Publ. nº 314, Washington (1969)

[55] G.A. Rechnitz, N.C. Keny, **Anal. Lett.**,**2**, 395 (1969)

[56] J. Gulens, P.K. Leeson, L. Séguin, **Anal. Chim. Acta, 156**, 19 (1984)

[57] G. Johansson e K. Edstrom, **Talanta , 19**, 1623 (1972)

[58] W. J. Blaedel, D.E. Dinwiddie, **Anal. Chem., 46**, 873 (1974)

[59] M.J. Smith e S.E. Manaham, **Anal. Chem., 45**, 836 (1973)

[60] A. Jyo, T. Hashizume, N. Ishibashi, **Anal. Chem., 46**, 1868 (1977)

[61] I. Sekerka e J.F. Lechner, **Anal. Lett., 11A**, 415 (1978)

[62] Orion Research Inc., **Instruction Manual, Cupric Ion Electrode, model 94-29**, Cambridge, Massachussets (1976)

[63] R. Wagemann, **J. Phys. Chem., 84**, 3433 (1980)

[64] S.S.M. Hassan, F. Tadros e W. Selig, **Microchem. J., 26** 426 (1981)

[65] S.S.M. Hassan e M.M. Habib, **Analyst ,106**, 1281 (1981)

[66] R. Stella e M.T.G. Valentini, **Anal. Chim. Acta, 152**, 191 (1983)

[67] T. Hepel, **Anal. Chim. Acta, 142**, 217 (1982)

[68] A. Varma, **Talanta , 28**, 785 (1981)

[69] H. Stunzi, **Talanta , 29**, 75 (1982)

[70] A. Jyo, A. Nagamoto, T. Khono e A. Ohyoshi, **Bull. Chem. Soc. Japan., 56**, 3062 (1983)

[71] H.F. Steger, **Talanta , 30**, 717 (1983)

[72] N. J. Radic, **Anal. Lett., 14**, 1125 (1981)

[73] B. Kratochvil, C. Maitra, **Can. J. Chem., 60**, 2387 (1982)

[74] R. Stella, M.T.G. Valentini e P.A. Barroni, **Anal. Lett., 17**, 433 (1984)

[75] N. J. Radic e M. Vudrag, **J. Electroanal. Chem., 178**, 321 (1984)

[76] M. Mascini e A. Liberti, **Anal. Chim. Acta, 53**, 202 (1971)

[77] K. Ito, M. Matsuda, S. Ikeda e G. Nakagawa, **Denki Kagaku , 48**, 16 (1980)

[78] M. Matsuda, G. Nakagawa e S. Ikeda, **Denki Kagaku , 48**, 199 (1980)

[79] S. Ikeda, M. Matsuda e G. Nakagawa e K. Ito, **Denki Kagaku**, **47**, 281 (1979)

[80] J. Ruzicka e C. G. Lamm, **Anal. Chim. Acta**, **53**, 206 (1971)

[81] E. H. Hansen, C. G. Lamm e J. Ruzicka, **Anal. Chim. Acta**, **59**, 403 (1972)

[82] J. Ruzicka, C. G. Lamm e J.C. Tjell, **Anal. Chim. Acta**, **62**, 15 (1972)

[83] J.M. Van der Meer, G. der Boef, W.E. van der Linden, **Anal. Chim. Acta**, **76**, 261 (1975)

[84] E. H. Hansen e J. Ruzicka, **Talanta**, **20**, 1105 (1973)

[85] J. C. Westall, F.M.M. Morel e D.N. Hume, **Anal. Chem.**, **51**, 1792 (1979)

[86] A. Olin e B. Wallèn, **Anal. Chim. Acta**, **151**, 65 (1983)

[87] J.D. Czaban e G.A. Rechnitz, **Anal. Chim. Acta**, **45**, 471 (1973)

[88] J.M. Van der Meer, G. den Boef, W.E. van der Linden, **Anal. Chim. Acta**, **85**, 317 (1976)

[89] M.I.G. Rio, M.C.B. Arribas e P.S. Batanero, **Analusis**, **11**, 131 (1983)

[90] W. J. Blaedel, D.E. Dinwiddie, **Anal. Chem.**, **47**, 1070 (1975)

[91] Y. Umezawa, Y. Ynanishi, K. Sanatari e S. Fujiwara, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **52**, 945 (1979)

[92] H. Hirata e K. Higashiyama, **Talanta**, **19**, 391 (1972)

[93] M. Sharp e G. Johansson, **Anal. Chim. Acta**, **54**, 13 (1971)

[94] D.C. Cormos, I. Haidue e P. Stetiu, **Rev. Roum. Chim.**, **20**, 259 (1975)

[95] V. Majer, J. Vesely e K. Stulik, **Anal. Lett.**, **6**, 577 (1973)

[96] M. Mascini e A. Liberti, **Anal. Chim. Acta**, **60**, 405 (1972)

[97] H. Hirata e K. Date, **Anal. Chem.**, **43**, 279 (1971)

[98] L. Campanella, M. Tomassetti, G. D'Ascenzo, G. Angelis, R. Morabito e L. Sorrentino, **J. Pharm. Biom. Anal.**, **1**, 163 (1983)

[99] G.J.M. Heijne, W.E. van der Linden, G. den Boef, **Anal. Chim. Acta, 100**, 193 (1978)

[100] Orion Research Inc., **Orion Instruction Manual, Lead Electrode, model 94-82**, Cambridge, Massachussets (1972)

[101] Orion Research Inc., **Orion Instruction Manual, Lead Electrode, model 94-82**, Cambridge, Massachussets (1977)

[102] K. Ito, M. Matsuda, T. Maeda, S. Ikeda, T. Iida e G. Nakagawa, **Denki Kagaku, 47**, 220 (1979)

[103] Y. G. Vlasov, Y.E. Ermolenko e Iskhakova, **Zh. Anal. Chem.**, 34, 1522 (1979)

[104] E. Pungor, K. Toth, G. Nagy, L. Polos, M.F. Ebel e I. Wernisch, **Anal. Chim. Acta, 147**, 23 (1983)

[105] H. B. Herman e J.J. Sholy, **Anal. Lett.**, 13, 419 (1980)

[106] S.N.K. Chaudhari e K.L. Cheng, **Mikrochim. Acta, II**, 159 (1980)

[107] K.L. Cheng e S.N. K. Chaudhari, **Mikrochim. Acta, I**, 185 (1981)

[108] S.N.K. Chaudhari, F.C. Chang, K.L. Cheng e V.Y. Young, **Anal. Chem.**, 53, 2048 (1981)

[109] P. Kivalo, R. Virtanen, K. Wickstrom, M. Wilson, E. Pungor, G. Horvai e K. Toth, **Anal. Chim. Acta, 87**, 401 (1976)

[110] T. Kashima, M. Kawamura e M. Onuki, **The Annual Report of the Kyoritsu College of Pharmacy, 22**, 1 (1977)

[111] A. Hulanicki, R. Lewandowski e A. Lewenstan, **Analyst, 101**, 939 (1976)

[112] Orion Research Inc., **Applications Bulletin, 11** (1969)

[113] A. Campiglio, **Mikrochim. Acta, I**, 267 1979

[114] S.S.M. Hassan, M.T.M. Zaki e M.H. Eldesouki, **Talanta, 26**, 91 (1979)

[115] E.E. Chao, K.L. Cheng, **Talanta**, 24, 247 (1977)

[116] C. Birraux, J.C. Landry e W. Haerdi, **Anal. Chim. Acta, 93**, 281 (1977)

[117] E. Lokka, **Paperi ja Puu-Papper och Tra, 60**, 441 (1978)

[118] E. Lokka, **Paperi ja Puu-Papper och Tra, 61**, 153 (1979)

[119] C. Birraux, J.C. Landry e W. Haerdi, **Anal. Chim. Acta, 90**, 51 (1977)

[120] J. H. Hicks, J.E. Fleenor e H.R. Smith, **Anal. Chim. Acta, 68**, 480 (1974)

[121] R.N. Heistand e C.T. Blake, **Mikrochim. Acta, II**, 212 (1972)

[122] W. Selig, **Mikrochim. Acta, I**, 168 (1970)

[123] R. Delmas, **Mikrochim. Acta, I**, 219 (1978)

[124] W. Selig, **Mikrochim. Acta, II**, 665 (1975)

[125] G.A. Rechnitz e N.C. Kenny, **Anal. Lett.**, 3, 259 (1970)

[126] J. W. Ross e M.S. Frant, **Anal. Chem.**, **41**, 967 (1969)

[127] S.M. Donahe, G.E. Janauer e T.D. Zucconi, **Anal. Lett., 11B**, 721 (1978)

[128] J.O. Goertzen e J.D. Oster, **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, 36, 691 (1972)

[129] E.P. Scheide e R.A. Durst, **Anal. Lett.**, 10, 55 (1977)

[130] J. Vesely, **Collection Czechoslovak Chem. Commun.**, **46**, 368 (1981)

[131] B.L. Wilson, R.R. Schwarzer e R. Mafoti, **Microchem. J.**, 29, 74 (1984)

[132] M.F. El-Tarras, M.M. Amer e F.H. Mitwally, **Anal. Lett., 14A**, 1297 (1981)

[133] P.A. Siskos, E.P. Diamandis, E. Gillieron, e J.C. Colbert, **Talanta**, **30**, 12 (1983)

[134] S.N.K. Chaudhari e K.L. Cheng, **Mikrochim. Acta, II**, 411 (1979)

[135] E.H. Hansen e J. Ruzika, **Anal. Chim. Acta.**, **72**, 365 (1974)

[136] H. Hirata e K. Higashiyama, **Anal. Chim. Acta**, **54**, 415 (1971)

[137] H. Hirata e K. Higashiyama, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **44**, 2420 (1971)

[138] I. Sekerka e J.F. Lechner, **Anal. Lett.**, **9**, 1099 (1976)

[139] H. Hirata e K. Higashiyama, **Anal. Chim. Acta**, **57**, 476 (1971)

[140] M. Trojaniwicz, **Anal. Chim. Acta**, **114**, 293 (1980)

[141] D. Midgley, **Anal. Chim. Acta**, **159**, 63 (1984)

[142] P. Kivalo, R. Virtanen, K. Wickstrom, M. Wilson, E. Pungor, K. Toth e S. Sundholm, **Anal. Chim. Acta**, **87**, 387 (1976)

[143] J. Ruzicka e E.H. Hansen, **Anal. Chim. Acta**, **63**, 115 (1973)

[144] W.E. van der Linden e R. Oostervink, **Anal. Chim. Acta**, **108**, 169 (1979)

[145] M.J.D. Brand, J.J. Militelo e G.A. Rechnitz, **Anal. Lett.**, 2, 523 (1969)

[146] M. Uchida, K. Karada e T. Kashima, **The Annual Report of the Kyoritsu College of Pharmacy**, 21, 11 (1976)

[147] S.S.M. Hassan e M.H. Eldesouki, **Talanta**, **26**, 531 (1979)

[148] S.S.M. Hassan, **Talanta**, **28**, 89 (1981)

[149] S.S.M. Hassan e F. Tadros, **Microchem. J.**, 28, 20 (1983)

[150] D. Chakraborti e F. Adams, **Anal. Chim. Acta**, **109**, 307 (1979)

[151] A.C. Calokerinos, M.T. Potamia, E. Sarantonis e T.P. Hadjiiannou, **Anal. Chim. Acta**, **151**, 85 (1983)

[152] M. Burdin, J. Mesplède e M. Porthault, **C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 276**, 173 (1973)

[153] G.J. M. Heijne e W.E. van der Linden, **Talanta**, **22**, 923 (1975)

[154] J. Gardiner, **Water Research**, **8**, 23 (1974)

[155] M.L.S. Simões, M.C.T.A. Vaz, J.J.R.F. Silva, **Talanta**, **28**, 237 (1981)

[156] S. Sakura e R. Virtanen, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **54**, 1360 (1981)

[157] M. Mascini e A. Liberti, **Anal. Chim. Acta**, **64**, 63 (1973)

[158] H. Hirata e K. Date, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **46**, 1468 (1973)

[159] H. Bourgognon, J.J. Fombon, F. Lancelot, J. Paris, J. Roubin e J. Tacussel, **Analusis**, **9**, 385 (1981)

[160] R. Jasinski, I. Trachtenberg e D. Andrychuk, **Anal. Chem.**, **46**, 364 (1974)

[161] J. Barica, **J. Fish. Res. Board. Can.**, **35**, 141 (1978)

[162] R. Stella e M.T.G. Valentini, **Anal. Chem.**, **51**, 2148 (1979)

[163] Y.S. Fung e K.W. Fung, **Analyst**, **103**, 149 (1978)

[164] A. Hulanicki, T.K. Krawczyk e M. Trojanowicz, **Chem. Anal.(Warsaw)**, **24**, 435 (1979)

[165] Y.S. Fung e K.W. Fung, **Anal. Chem.**, **49**, 497 (1977)

[166] N. Radic, **Anal. Lett.**, **12A**, 115 (1979)

[167] M. Saruhashi, K. Ohzeki e T. Kambara, **J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sec.)**, 1492 (1980)

[168] D. Kalavska, A. Kosturiak e S. Kalavsky, **Collection Czechoslovak Chem. Commun.**, **46**, 982 (1981)

[169] J.W. Ross e M.S. Frant, **Anal. Chem.**, **141**, 1900 (1969)

[170] L. Sucha e M. Suchanek, **Anal. Lett.**, **3**, 613 (1970)

[171] A. Napoli e M. Mascini, **Anal. Chim. Acta**, **89**, 209 (1977)

[172] E. W. Baumann, **Potentiometric Determination of Sulphate with EDTA and the Cupric Selective Electrode**, Report DP-1442, E.I. du Pont de Nemours and Co., USA, 1976

[173] L.W. Przyborowski, **Cupric Ion-Selective Electrodes for the Determination of Drugs**, em E. Pungor, (ed), Conference on Ion-Selective Electrodes, Budapest (1977)

[174] S.S.M. Hassan e M.T.M. Zaki, **Mikrochim. Acta**, I, 137 (1979)

[175] W. Selig, **Microchem. J.**, **28**, 126 (1983)

[176] D. P. Nikolelis, D.S. Papastathopoulos e T.P. Hadjiioannou, **Anal. Chim. Acta**, **98**, 227 (1978)

[177] I. Sekerka e J. F. Lechner, **Anal. Lett.**, **12A**, 1239 (1979)

[178] J.F. Coetzee e W. K. Istone, **Anal. Chem.**, **52**, 53 (1980)

[179] E. Hakoila, **Anal. Lett.**, 3, 273 (1970)

[180] H. Wada e Q. Fernando, **Anal. Chem.**, **43**, 751 (1971)

[181] J.J.R.F. Silva e M.C.T.A. Vaz, **Rev. Port. Quim.**, 14, 102 (1972)

[182] E. W. Baumann, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, **36**, 1827 (1974)

[183] T.B. Field, J.L. McCourt e W.A.E. McBryde, **Can. J. Chem.**, 52, 3119 (1974)

[184] P.F. Brun e K.H. Schroder, **J. Electroanal. Chem.**, 66, 9 (1975)

[185] G. Nakagawa, H.E. Wada e T. Hayakawa, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **48**, 424 (1975)

[186] G. Arena, R. Cali, E. Rizzarelli e S. Sammartano, **Termochim. Acta**, **17**, 155 (1976)

[187] F. Yamashita, T. Komatsu e T. Nakagawa, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, **49**, 2073 (1976)

[188] J. Buffle, F.L. Greter e W. Haerdi, **Anal. Chem.**, 49, 216 (1977)

[189] F. Yamashita, T. Komatsu e T. Nakagawa, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, 52, 30 (1979)

[190] F. Yamashita, T. Komatsu e T. Nakagawa, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, 52, 1251 (1979)

[191] S.R. Grobler e S.K. Suri, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 42, 51 (1980)

[192] K. Ohzeki, M. Saruhashi e T. Kambara, **Bull. Chem. Soc. Japan.**, 53, 2548 (1980)

[193] A. Avdeef, J. Zabronsky e H. H. Stuting, **Anal. Chem.**, 55, 298 (1983)

[194] L. Duvivier, **Trib. Cebedeau**, 37, 157 (1984)

[195] W. Selig, **Mikrochim. Acta**, II, 141 (1982)

[196] W. Selig, **Mikrochim. Acta**, I, 141 (1983)

[197] Orion Research Inc., **Instruction Manual, Cadmium Electrode Model 94-48**, Cambridge, Massachussets

[199] A. Yuchi, H. Wada e G. Nakagawa, **Anal. Chim. Acta**, 149, 209 (1983)

[200] I. Uemasu e T. Iwamoto, **Anal. Chem.**, 54, 835 (1982)

[201] M.A. Barros, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Quimica Nova**, 7, 20 (1984)

[202] W.C. Hamilton, **Statistics in Physical Science**, The Ronald Press Company, New York, (1964)

[203] J. Lurie, **Handbook of Analytical Chemistry**, Mir Publishers, Moscovo, (1975)

[204] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Comission on Analytical Nomenclature, **Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes**, **Pure, Appl. Chem.**, 48, 129 (1976)

[205] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Nomenclatura Sobre Eléctrodos Selectivos de Iões**, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.) Lisboa, 1978

[206] G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Selective Ion Sensitive Electrodes**, Merrow Pub. Co. Ltd., Watford, England (1971)

[207] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e C. M. Sá, **Resumo das Comunicações ao Sexto Encontro Nacional de Química**, (Sector de Investigação), Comunicação PC 36, Aveiro (1983)

[208] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e C. M. Sá, resultados não publicados

[209] M.G.P. Silva, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Portugalliae Electrochim. Acta**, 2, 29 (1984)

[210] G. B. Oolesby, W.C. Duer e F. J. Millero, **Anal. Chem.**, 49, 877 (1977)

[211] M.G.P. Silva, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Resumo das Comunicações ao Quinto Encontro Nacional de Química**, Comunicação C31.11, Porto (1982)

[212] R. P. Buck, **Theory and Principles of Membrane Electrodes**, em H. Freiser (ed.), **Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry**, vol I, Plenum Press, New York (1978)

[213] W. F. Pickering, **Talanta**, 25, 727 (1978)

[214] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim.**, 24, 156 (1982)

[215] R. P. Buck e V.R. Shepard Jr., **Anal. Chem.**, 46, 2097 (1974)

[216] N. Lakshiminaryanaiah, **Membrane Electrodes**, Academic Press, New York (1976)

[217] J. Veseley, D. Weiss e K. Stulik, **Analysis with Ion-Selective Electrodes**, Ellis Horwood, Chichester, U.K. (1978)

[218] M.H.R. Fernandes, **Ataque por um Oxidante Forte à Membrana de Eléctrodos Selectivos (Membrana Cristalina) de Catiões Cobre (II), Cádmio (II) e Prata (I)**, Dissertação para provas de aptidão pedagógica e Capacidade Científica, Porto (1983)

[219] M.H.R. Fernandes, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Resumo das Comunicações à Quarta Reunião Nacional de Electroquímica**, Comunicação C30.2., Braga (1983)

[220] M.H.R. Fernandes, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, resultados não publicados

[221] P. Lanza, **Anal. Chim. Acta**, 105, 53 (1979)

[222] A. Martell e L.G. Sillen **Stability Constants of Metal-Ion Complexes** , Special Publication nº17, The Chemical Society, London, 1964

[223] S. Kotrly e L. Sucha, **Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry** Ellis Horwood, Chichester, U.K. (1985)

[224] D. Midgley, **Anal. Chim. Acta**, **87**, 19 (1976)

SEGUNDA PARTE

ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA SENSIVEIS AOS ANIÕES CLORETO E BROMETO COM SENSORES DE SAIS DE MERCURIO

1 - INTRODUÇÃO

Os eléctrodos com sensores constituidos por mistura de sulfureto de prata(I) e halogenetos de prata(I) apresentam boas características de funcionamento, que os recomendam para serem utilizados na medição de halogenetos por potenciometria directa, sendo inúmeras as situações concretas em que sua utilização se tem mostrado proveitosa(|1| e referências aí contidas).

A limitação prática mais significativa encontrada na utilização deste tipo de eléctrodos, é a baixa sensibilidade do eléctrodo selectivo para cloreto, que se faz notar, designadamente, no caso da determinação do anião cloreto em águas por potenciometria directa, em amostras com concentrações extremamente baixas do anião, como sucede, por exemplo, em águas de caldeiras |2, 3|

Com o fim de baixar o limite inferior de detecção, Lechner |4| construiu eléctrodos sensíveis a halogenetos com membranas constituídas por uma mistura de sulfureto de dimercúrio(I), que é um condutor de baixa resistência, e os respectivos halogenetos dimercúrio(I), que são mais insolúveis que

os correspondentes halogenetos de prata(I). Estas misturas permitiram obter eléctrodos de boas características de funcionamento e com limites inferiores de resposta linear menores que os dos respectivos eléctrodos com membranas baseadas em halogenetos de prata(I).

Na preparação das membranas dos eléctrodos que construiu, Lechner |4, 5| utilizou pressões e temperaturas elevadas durante períodos de tempo que oscilavam entre 1 hora e 3 dias; na montagem final dos eléctrodos usou como contacto interno uma piscina de mercúrio. Posteriormente, Bailey |6| numa reanálise do processo de construção desenvolvido por Lechner |4, 5|, verificou ser inconveniente o contacto interno efectuado por mercúrio, que substituiu por uma placa de prata; e, no caso do eléctrodo sensível a anião cloreto, serem insuficientes às pressões e temperaturas usadas na preparação das membranas, para que resultassem discos com boas características mecânicas; referências a conclusões semelhantes foram também apresentadas por Tacussel |7| e Gutknecht |8|, para eléctrodos sensíveis a anião cloreto, e por Hulanicki |9|, para eléctrodos sensíveis ao anião brometo.

Uma solução para estes problemas, no caso do eléctrodo sensível a anião cloreto, foi apresentada por Midgley |2|, que utilizou um Selectrode de Ruzicka como suporte da mistura sensora de cloreto de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II). Tanto quanto é possível avaliar dos dados da bibliografia, este processo de preparação permitiu ultrapassar as dificuldades inerentes à preparação das membranas prensadas e obter eléctrodos de boas características de funcionamento. Apresenta, contudo, algumas limitações: implica quase necessariamente a aquisição de um Selectrode de Ruzicka, já que a sua preparação no laboratório não é fácil; origina eléctrodos de tempo de vida limitado, já que o sensor é aplicado no extremo do eléctrodo exclusivamente por compressão; e, muito provavelmente, é sensível ao potencial redox das soluções, de

vido à ocorrência de pontos de contacto entre o suporte de grafite hidrofobizada e a solução em que é utilizado.

Anteriormente, foram construídos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto |1|, que apresentam características de funcionamento competitivas com as de eléctrodos comerciais de utilização generalizada, utilizando um processo de construção semelhante ao referido na Primeira Parte deste trabalho para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II).

Uma vez que o processo de construção desenvolvido se mostrou fácil de implementar e os eléctrodos obtidos apresentavam boas características de funcionamento, decidiu-se experimentar a possibilidade de o estender a eléctrodos com sais de mercúrio como sensores, com o objectivo de, por um lado, obviar as dificuldades inerentes à preparação de membranas por prensagem do sensor e, por outro lado, evitar as limitações da utilização de membranas obtidas por compressão do sólido em grafite hidrofobizada. O processo foi aplicado na construção de eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo, que são aqueles em que a utilização de sais de mercúrio em lugar dos clássicos sais de prata é mais vantajosa, por, devido às diferenças de solubilidade dos halogenetos respectivos, se aumentar a zona de resposta linear.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, constituído por três secções, refere-se a construção dos eléctrodos, a metodologia empregue na sua avaliação e os detalhes sobre os meios experimentais usados na realização da parte laboratorial. Na generalidade, os procedimentos foram semelhantes aos utilizados na Primeira Parte deste trabalho, pelo que, seguidamente, só serão mencionadas situações diferentes e detalhes específicos.

2.1 - CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Os eléctrodos cuja avaliação das características de funcionamento se descrevem a seguir, foram construídos usando os mesmos materiais e técnicas de construção que se descreveram anteriormente (ver 2.1, Primeira Parte) para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) excepto, evidentemente, no que respeita às misturas sensoras. Assim, descrevem-se aqui, unicamente, os processos utilizados na preparação dos sensores.

2.1.1 - PREPARAÇÃO DOS SENSORES

Eléctrodo sensível ao anião cloreto

O sensor usado na construção deste eléctrodo foi uma mistura equimolar de cloreto de dimercúrio(I) (Merck, p.a.) utilizado sem qualquer tratamento adicional, e sulfureto de mercúrio(II) (forma negra, metacinábrio) preparado por nós. Estes dois sais foram intimamente misturados num almofariz de ágata para obter a mistura sensora.

Sulfureto de mercúrio(II)

Foi preparado adicionando lentamente um determinado volume de uma solução 0,1 M de nitrato de mercúrio(II), ligeiramente acidulada, a igual volume de uma solução de sulfureto de sódio com a mesma concentração, fortemente agitada. Terminada a adição, deixou-se repousar o precipitado formado, decantou-se o líquido sobrenadante e lavou-se, em seguida, sucessivamente com cinco porções de água desionizada. Por fim, filtrou-se o precipitado num funil de Buchner e colocou-se a secar numa estufa a 100°C, durante a noite. No dia seguinte, triturou-se o sólido finamente, num almofariz de ágata guar-

dando-se, ao abrigo da luz, num exsicador com gel de sílica.

Eléctrodo sensível ao anião brometo

O sensor usado na construção do eléctrodo sensível ao anião brometo foi obtido misturando intimamente, num almofariz de ágata, brometo de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II), na proporção de 2:1 em massa. Ambos estes sais foram obtidos no laboratório.

Brometo de dimercúrio(I)

Foi preparado adicionando lentamente, ao abrigo da luz, um determinado volume de uma solução 0,2 M em brometo de sódio a igual volume de uma solução 0,1 M de nitrato de mercúrio(I) em ácido nítrico 0,6 M, fortemente agitada; após cessar a adição, a agitação foi mantida durante algumas horas. Seguidamente, o precipitado formado foi lavado várias vezes com água desionizada e bidestilada, filtrado, colocado a secar numa estufa a 100°C e, por fim, triturado num almofariz de ágata e guardado num exsicador ao abrigo da luz.

Sulfureto de mercúrio(II)

Usado na preparação do sensor foi obtido como anteriormente.

2.1.2 - TÉCNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

A técnica de construção usada foi a descrita na Primeira Parte.

2.2 - AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

2.2.1 - PARÂMETROS DA RECTA DE CALIBRAÇÃO

A avaliação dos parâmetros da recta de calibração para os eléctrodos com suporte de resina condutora foi realizada efectuando o seu traçado, geralmente duas vezes por dia, espaçadas de pelo menos 2 horas, pelo método das soluções separadas no intervalo de concentrações entre 10^{-4} M e 10^{-2} M, sendo a força iónica das soluções fixada a 0,1 M e o pH ajustado a cerca de 3 unidades com nitrato de potássio e ácido nítrico.

As determinações com os eléctrodos sensíveis a anião cloreto da marca Graphic Controls foram efectuadas de modo semelhante, excepto quanto ao pH das soluções que foi fixado a 4 unidades.

2.2.2 - LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO

A determinação destes parâmetros para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto, foi efectuada traçando a curva de calibração pelo método de adição da quantidade conhecida; as determinações foram efectuadas, nuns casos, em soluções sem força iónica ajustada e noutros, em soluções com a força iónica fixada a 0,1 M com nitrato de potássio recristalizado; em qualquer dos casos, o pH da solução foi fixado em cerca de 2 unidades com ácido nítrico.

Para os eléctrodos sensíveis a anião brometo, as determinações foram realizadas de modo semelhante, sem efectuar ajuste de força iónica mas com o pH das soluções fixado a 2 ou 3 unidades ou, alternativamente, com a força iónica das soluções ajustadas a 0,1 M e o pH fixado a 3 unidades.

2.2.3 - VELOCIDADE DE RESPOSTA

A determinação da velocidade de resposta dos eléctrodos foi realizada usando uma metodologia semelhante à descrita na Primeira Parte (em 2.2.3), efectuando as determinações no intervalo compreendido entre 10^{-2} e 10^{-4} M.

As determinações com os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis aos aniões cloreto e brometo foram efectuadas em soluções com a força iónica fixada a 0,1 M e o pH a 3 unidades, com nitrato de potássio e ácido nítrico.

Os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto da marca Graphic Controls foram ensaiados de modo semelhante, mas com a força iónica ajustada a 1 M e o pH da solução fixado a cerca de 4 unidades.

2.2.4 - VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELÉCTRODOS EM FUNÇÃO DO pH

O traçado dos diagramas de Reilley foi efectuado para diversos valores da concentração do ião principal, em soluções com força iónica ajustada a 0,2 M e 1 M, respectivamente para os eléctrodos com suporte de resina condutora e para os eléctrodos sensíveis a cloreto da marca Graphic Controls. Em todos os casos, o pH da solução foi ajustado inicialmente a cerca de 1 unidade e, depois, alterado no sentido crescente, por adição de hidróxido de sódio bastante concentrado.

Para os eléctrodos sensíveis ao anião brometo efectuaram-se os ensaios de forma semelhante mas sem ajustar a força iónica das soluções utilizadas.

2.2.5 - COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

A extensão das interferências dos aniões brometo, iodeto e tiocianato foi determinada pelo método das soluções misturadas, com a concentração do ião principal fixada e a concentração do ião interferente variável; esta variação foi conseguida por adição de quantidades conhecidas, utilizando o método já referido anteriormente (Primeira Parte).

Todas as determinações foram efectuadas com a força iónica das soluções fixada com nitrato de potássio a 0,1 M e o pH fixado a cerca de 4 unidades.

Uma vez que a interferência das espécies referidas se traduz na formação de uma espécie insolúvel à superfície das membranas, durante o período em que os eléctrodos foram utilizados nestas experiências (particularmente nos casos em que o anião interferente forma com o catião dimercúrio(II) uma espécie mais insolúvel que a presente na membrana), procurou-se sempre garantir que, depois de realizada cada experiência, a composição da superfície fosse restaurada e as condições de funcionamento fossem restabelecidas antes do eléctrodo ser utilizado na experiência seguinte. Assim, antes de cada ensaio, o funcionamento dos eléctrodos foi testado efectuando o traçado de uma recta de calibração, após terem sido polidos e condicionados depois da experiência anterior. O polimento foi efectuado geralmente com papel Orion, ref. 94-82-01; no caso de macroscopicamente a membrana se mostrar muito afectada, realizou-se primeiro um polimento mais profundo com vidro áspero e, seguidamente, o polimento com papel Orion como referido. Depois os eléctrodos eram deixados a condicionar durante a noite em água.

2.2.6 - RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS AO CATIÃO DIMERCÚRIO(I)

As características de resposta dos eléctrodos cons

truídos a catião dimercúrio(I)foram avaliadas efectuando o traçado de diversas curvas de calibração, pelo método de adição da quantidade conhecida, com soluções com força iónica ajustada a 0,1 M e pH fixado a 2 unidades com nitrato de potássio e ácido nítrico.

No caso dos eléctrodos sensíveis ao anião cloreto, a calibração foi efectuada no intervalo de concentração de 10^{-2} a 10^{-4} M; no dos eléctrodos sensíveis ao anião brometo efectuaram-se medições no intervalo de 2×10^{-5} M a 5×10^{-3} M.

2.3 - MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS

2.3.1 - APARELHAGEM

As determinações da diferença de potencial entre os eléctrodos foram efectuadas usando, além da aparelhagem que se indicou anteriormente (2.3.1, Primeira Parte), um decimilivoltímetro da marca Orion, modelo 701A.

A determinação da velocidade de resposta dos eléctrodos sensíveis ao anião cloreto foi efectuada com a aparelhagem que se descreveu anteriormente (2.3.1, Primeira Parte), enquanto que para os eléctrodos sensíveis ao anião brometo, as determinações foram efectuadas com um decimilivoltímetro da marca Crison, modelo 517, acoplado a um registador da marca Philips, modelo PM 8222.

As titulações realizadas durante esta parte do trabalho foram efectuadas usando um conjunto de titulação automático da marca Radiometer, composto por um dicimilivoltímetro modelo PHM 64, uma unidade de comando modelo TT 60, um registador REC 61 e uma bureta de pistão modelo ABU 12 ou, alternativamente, o sistema automático "Titroprocessor" da marca Metrohm, modelo E 636, conjuntamente com uma bureta automática, modelo Dosimat E 635, e um agitador magnético, modelo E 649, também da mesma marca.

Nas determinações da velocidade de resposta dos eléctrodos, as adições de pequenos volumes de solução destinados a provocar as variações de concentração do ião principal foram efectuadas com uma seringa programável marca Hamilton, modelo Microlab P ou, alternativamente, com uma micropipeta da marca Gilson de volume fixo (capacidades: 10,20 e 50 μℓ).

As determinações foram efectuadas mantendo a temperatura das soluções constantes, usando os mesmos vasos e dispositivos que se referiram anteriormente (2.3.1, Primeira Parte).

2.3.2 - ELÉCTRODOS

Para a avaliação comparativa das características de funcionamento do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a cloreto, usaram-se dois eléctrodos sensíveis a este anião da marca Graphic Controls, modelo PHI 91100. Estes eléctrodos são designados pelos números 1 e 2, números estes que referem a sua ordem de aquisição. Estas duas unidades, obtidas com um intervalo de alguns meses, vieram acompanhadas de manuais de instruções que referem para os eléctrodos características diferentes; por esta razão, os manuais de funcionamento são referidos separadamente |10 a, 10 b|.

Adicionalmente, usou-se também, para efeitos de comparação, eléctrodos sensíveis a anião cloreto com sais de prata como sensores, da marca Orion, modelo 74-17, e com suporte de resina condutora |1|.

Para a avaliação comparativa dos eléctrodos construídos sensíveis ao anião brometo, usou-se um eléctrodo da marca Graphic Controls, modelo PHI 91300, sensível a este anião.

As medições de pH foram realizadas usando eléctrodos de vidro da marca Philips, modelo GAH 110, e da marca Orion, modelo 910100.

Nesta parte do trabalho usaram-se os mesmos eléctrodos de referência de dupla junção, da marca Orion, que se referiram anteriormente (2.3.2, Primeira Parte, mas colocando nitrato de potássio 0,1 M no compartimento exterior.

2.3.3 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes usados foram de qualidade p.a. ou semelhante, e não foram sujeitos a qualquer purificação adicional, contudo, a extensão da oxidação do nitrato de dimercúrio(I) foi verificada seguindo o procedimento descrito em |11|.

As soluções padrões utilizadas ao longo deste trabalho foram obtidas por diluição sucessiva a partir de uma solução mais concentrada. As soluções dos aniões cloreto e tiocianato foram obtidas a partir de ampolas Titrisol (Merck) e Normax (Carlo Erba), e a de brometo a partir de um padrão Radiometer (0,100 M). A solução de iodeto de sódio mais concentrada foi preparada diariamente, a partir de iodeto de sódio sólido, por pesagem e dissolução, e, seguidamente, titulada potenciometricamente com uma solução de nitrato de prata(I), usando um eléctrodo sensível ao catião prata(I) |12|, como indicador.

As soluções de catião dimercúrio(I) foram preparadas a partir de nitrato de dimercúrio(I) por pesagem e dissolução e, seguidamente, tituladas potenciometricamente com uma solução padrão de anião cloreto, usando como eléctrodo indicador um dos eléctrodos preparados durante o trabalho.

3 - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As características de resposta dos eléctrodos foram avaliadas efectuando o traçado repetido, ao longo do tempo, da curva de calibração nas condições experimentais já referidas, que diferiam, conforme o caso particular em estudo, designadamente quanto ao intervalo de concentrações.

Nas Tabelas 3.1.1 a 3.1.3 resumem-se os resultados obtidos com os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto com suporte de resina condutora (Tabela 3.1.1) e da marca Graphic Controls (Tabela 3.1.2) e com os eléctrodos sensíveis ao anião brometo com suporte de resina condutora (Tabela 3.1.3), em experiências para determinar a reprodutibilidade entre as diferentes unidades e a estabilidade das respectivas respostas.

As tabelas 3.1.1 e 3.1.3 incluem resultados referentes aos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis, respectivamente, ao anião cloreto (cinco unidades) e ao

TABELA 3.1.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a anião cloreto dos eléctrodos com suporte de resina condutora[a]

	Resina Condutora							
	Unidade A				Unidade B			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
1	-56,7	40,0	0,9999	266,7	-57,4	35,2	0,9999	264,8
1	-57,0	39,6	9	265,5	-58,3	32,0	8	265,1
2	-56,3	40,2	9	265,5	-56,3	37,0	8	262,2
2	-56,3	39,8	9	265,0	-56,4	37,0	7	262,7
3	-55,8	40,2	9	263,2	-57,1	34,2	9	262,6
3	-54,9	40,0	9	259,4	-56,8	33,1	9	260,2
8	-57,4	36,8	9	266,6	-57,9	33,5	9	265,3
8	-57,5	36,8	9	266,7	-58,0	33,2	9	265,2
9	-57,4	36,6	9	266,3	-57,8	33,4	9	264,4
9	-57,5	36,9	9	267,0	-58,6	32,0	9	266,2
10	-57,9	35,4	9	266,9	-58,6	31,3	9	265,3
10	-57,3	36,0	9	265,3	-58,3	31,0	9	264,3
18	-57,5	35,2	9	265,2	-58,5	30,1	9	264,0
18	-57,6	34,5	9	265,0	-58,7	29,2	9	263,9
média e desvio padrão	-57.0±0,8	38±2		265±2	-57,8±0,8	33±2		264±2

TABELA 3.1.1 (continuação)

	Resina Condutora							
	Unidade C				Unidade D			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
1	-56,7	38,1	0,9997	264,7	-54,9	41,1	0,9999	260,9
1	-57,3	36,8	9	264,9	-54,5	42,0	9	260,9
2	-56,4	38,1	9	263,6	-53,7	42,8	9	257,4
2	-55,9	39,2	9	262,6	-54,2	41,3	9	258,2
3	-55,9	38,4	9	261,9	-54,3	40,8	9	258,0
3	-55,8	37,7	9	260,8	-54,6	40,1	9	258,6
8	-57,3	35,8	6	264,8	-57,8	33,1	9	264,7
8	-56,1	38,5	9	263,0	-56,9	35,0	9	262,6
9	-57,7	35,2	9	266,2	-56,4	37,6	9	263,1
9	-58,4	33,3	9	267,1	-56,6	37,3	9	263,6
10	-58,2	32,4	9	265,1	-57,5	34,2	9	264,0
10	-58,4	31,6	8	265,2	-58,1	33,0	9	265,3
18	-58,2	32,7	9	265,4	-57,6	34,1	9	264,5
18	-56,9	35,8	7	263,3	-58,3	31,9	9	265,0
média e desvio padrão	-57±1	36±3		264±2	-56±2	37±4		262±3

TABELA 3.1.1 (continuação)

Tempo (dias)	Resina Condutora — Unidade E — Calibração s	E^{0} b,c	R[d]	$E^{b,e}$ 10^{-4}
1	-53,9	43,3	0,9998	259,0
1	-54,3	43,5	9	260,7
2	-53,7	43,0	9	257,8
2	-54,6	40,9	9	259,4
3	-58,5	31,3	9	265,4
3	-58,4	35,9	9	261,4
8	-57,7	33,4	9	264,2
8	-56,3	35,4	9	260,5
9	-56,4	37,1	9	262,8
9	-57,2	35,0	9	263,9
10	-57,2	34,4	9	263,2
10	-57,9	33,1	9	264,7
18	-58,2	32,1	9	265,1
18	-57,6	33,1	9	263,7
média e desvio padrão	-57±2	37±4		262±2

a) Ensaios em soluções de força iónica I=0,1M em KNO_3 e pH=3(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Cl^-| = 1,00 \times 10^{-4}$M lido da calibração

TABELA 3.1.2

Avaliação da variação com o tempo das respostas a anião cloreto dos eléctrodos da marca Graphic Controls[a]

	Resina Condutora							
	Electrodo Graphic Controls nº1				Electrodo Graphic Controls nº2			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-2}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-2}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^b		s	$E^{0\,b,c}$	R^b	
0	-59,1	36,0	0,9998	154,3	-58,6	34,3	0,9996	151,4
1	-59,5	33,5	8	152,5	-59,3	32,6	6	151,3
5	-57,8	38,3	80	154,0	-56,6	37,8	6	150,9
7	-56,9	41,3	82	155,1	-55,7	38,7	2	150,0
7	-56,0	38,7	0	150,7	-55,1	39,2	7	149,4
12	-54,2	43,7	0	152,0	-57,5	35,0	80	150,0
13	-56,0	48,5	61	160,4	-58,1	35,3	81	151,4
15	-58,6	37,9	2	155,2	-57,1	36,6	1	150,7
16	-57,4	37,3	1	152,2	-56,0	36,9	2	148,9
19	-57,5	33,8	2	148,7	-56,1	36,5	3	148,8
média e desvio padrão	-57±2	+39±5		153±2	-57±1	36±2		150±1

a) Ensaios em soluções de força iónica I=0,1M em KNO_3 e pH=4(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Cl^-| = 1,00 \times 10^{-2}M$ lido da calibração

TABELA 3.1.3

Avaliação da variação com o tempo das respostas a anião brometo dos eléctrodos com suporte de resina condutora[a]

	Resina Condutora							
	Unidade A				Unidade B			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
1	-56,9	-86,8	0,9999	140,7	-57,6	-91,1	0,9999	139,3
1	-56,4	-85,6	9	139,9	-57,4	-90,3	9	139,4
2	-56,8	-85,3	6	141,8	-59,3	-96,9	6	140,5
2	-57,0	-85,6	8	142,2	-60,2	-99,0	8	141,8
3	-56,0	-84,2	8	141,9	-56,6	-85,7	9	140,7
3	-56,1	-82,9	8	141,5	-57,1	-87,9	8	140,5
4	-58,2	-81,7	4	145,1	-58,5	-90,5	4	143,6
4	-55,5	-79,0	9	143,1	-55,9	-82,4	9	141,3
9	-56,0	-83,5	9	140,6	-55,9	-86,9	8	136,9
9	-55,5	-82,2	8	140,0	-55,9	-86,8	9	137,0
10	-56,8	-84,7	9	142,5	-58,4	-93,2	2	140,3
10	-56,7	-84,3	9	142,6	-56,3	-86,4	9	138,6
11	-55,0	-77,9	9	142,1	-54,6	-79,0	8	139,3
11	-55,4	-79,5	8	142,3	-54,8	-79,8	8	139,3
12	-56,3	-81,8	8	143,9	-55,7	-82,2	9	140,5
12	-54,1	-74,7	8	141,9	-54,2	-77,6	6	139,2
48	-57,4	-81,1	8	148,4	-56,9	-79,0	6	148,6
48	-56,0	-76,2	8	147,7	-55,5	-74,6	4	147,6
50	-56,5	-77,7	7	148,3	-55,7	-74,9	1	148,0
50	-56,6	-78,1	9	148,2	-53,9	-69,3	6	146,2
55	-55,9	-76,5	7	147,2	-54,0	-70,7	2	145,4
55	-55,6	-75,6	4	146,7	-52,9	-68,1	5	143,7
média e desvio padrão	-56.2±0,9	-81±4		144±4	-56±2	-83±9		142±3

TABELA 3.1.3 (continuação)

Resina Condutora									
Unidade C					Unidade D				
Tempo (dias)	Calibração s	$E^{0\,b,c}$	R^d	$E^{b,e}$ 10^{-4}	Tempo (dias)	Calibração s	$E^{0\,b,c}$	R^d	$E^{b,e}$ 10^{-4}
1	-59,6	-97,3	0,9999	141,2	1	-57.5	-89.7	0,9999	140.2
1	-59,4	-97,8	9	139,6	1	-57.1	-88.4	9	139.9
2	-58,3	-91,7	9	141,5	2	-57.2	-88.1	9	140.8
2	-57,5	-90,2	6	139,9	2	-55.5	-81.5	4	140.3
3	-58,0	-91,4	9	140,4	3	-57.3	-87,8	6	141.4
3	-58,1	-92,1	9	140,2	3	-56.7	-85,2	7	141,5
4	-59,3	-94,5	2	142,6	4	-56,7	-88,5	7	138,2
4	-57,3	-88,1	9	141,2	4	-56,4	-87,4	9	138,1
9	-58,8	-96,8	7	138,5	4	-57,9	-91,1	5	140,3
9	-58,6	-95,9	9	138,5	9	-57,8	-91,2	8	140,1
10	-61,6	-102,6	4	141,8	10	-57,4	-89,6	8	140,1
10	-58,2	-92,9	7	140,0	10	-56,9	-88,6	8	138,9
11	-57,3	-89,3	7	139,8	11	-55,8	-83,6	8	139,6
11	-57,0	-87,9	4	140,0	11	-55,9	-85,0	9	138,5
12	-58,8	-94,1	9	141,0	20	-57,9	-86,7	9	144,8
12	-56,2	-84,8	6	140,1	20	-56,2	-85,0	6	143,6
48	-55,1	-76,1	5	144,2	39	-56,0	-73,9	3	150,0
48	-54,9	-73,4	7	146,2	39	-55,1	-72,2	5	148,2
50	-55,6	-75,0	5	147,3	40	-54,2	-69,5	8	147,3
50	-56,1	-76,4	8	148,1	40	-54,7	-71,4	9	147,6
55	-55,6	-75,1	5	147,2	48	-55,3	-72,7	0	148,6
55	-56,9	-79,4	5	148,2	48	-56,9	-78,5	2	149,0
média e desvio padrão	-57±2	-88±9		142±3		-56±1	-83±7		143±4

TABELA 3.1.3 (continuação)

	Resina Condutora							
	Unidade E				Unidade F			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-4}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
1	-57,5	-90,2	0,9999	139,8	-57,1	-87,5	0,9999	141,1
1	-57,6	-90,6	9	139,8	-56,3	-85,1	9	140,1
2	-57,1	-88,0	9	140,2	-56,3	-84,2	9	141,1
2	-57,5	-89,5	9	140,4	-55,8	-83,0	9	140,1
3	-58,1	-91,5	7	141,0	-55,9	-84,2	5	139,4
3	-57,1	-87,7	7	140,8	-55,6	-81,1	6	141,1
4	-56,9	-89,5	7	138,0	-55,0	-81,5	4	138,4
4	-56,9	-89,5	8	138,2	-55,8	-84,1	8	139,2
9	-56,8	-89,4	5	138,0	-57,2	-87,2	8	141,8
9	-57,6	-91,0	7	139,6	-55,6	-81,9	9	140,5
10	-58,5	-94,1	8	140,0	-57,3	-86,9	9	142,2
10	-57,3	-90,6	9	138,5	-55,2	-81,4	7	139,2
11	-57,4	-90,4	4	139,2	-55,0	-79,1	7	140,9
11	-57,0	-90,1	9	138,3	-54,4	-78,1	8	139,3
20	-58,7	-91,1	7	143,8	-57,3	-82,2	7	146,8
20	-57,4	-86,7	8	142,8	-55,0	-75,0	8	145,0
39	-55,7	-73,1	3	149,5	-58,3	-80,1	7	153,3
39	-55,2	-73,0	3	148,0	-57,3	-78,3	6	151,1
40	-54,1	-69,2	3	147,0	-55,9	-74,1	3	149,6
40	-53,3	-67,0	2	146,4	-56,8	-77,1	4	150,2
48	-54,5	-70,4	0	147,8	-56,3	-74,5	5	150,7
48	-56,1	-75,9	9	148,5	-58,3	-82,0	3	151,3
média e desvio padrão	-57±1	-85±9		142±4	-56±1	-81±4		144±5

a) Ensaios em soluções de força iónica I=0,1M em KNO_3 e pH=3(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Br^-| = 1{,}00 \times 10^{-4}$M lido da calibração

anião brometo (seis unidades); estas tabelas contêm um maior conjunto de resultados do que os apresentados na Primeira Parte para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) em situação semelhante. Este procedimento resultou de uma melhor planificação da avaliação e justificou-se porque a literatura sugeria, para os eléctrodos com sais de mercúrio, uma deficiente estabilidade e reprodutibilidade, que foi confirmada por uma avaliação prévia do comportamento dos eléctrodos da marca Graphic Controls |13|.

Nas fig. 3.1.1 a 3.1.3 apresentam-se curvas de calibração típicas, obtidas para determinar o limite inferior de resposta linear e de detecção, respectivamente para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto e brometo com suporte de resina condutora, e para o eléctrodo sensível a cloreto da marca Graphic Controls.

Não se apresentam resultados referentes ao eléctrodo sensível ao anião brometo da marca Graphic Controls, visto que a única unidade de que se pode dispor deste eléctrodo neste trabalho, apresentou um comportamente extremamente irregular e qualquer comparação das respectivas calibrações com a dos correspondentes eléctrodos construídos neste trabalho não tem grande significado.

3.1.1 - REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO E ESTABILIDADE DA RESPOSTA

Na Tabela 3.1.1 apresentam-se os resultados obtidos com cinco unidades do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível ao anião cloreto ensaiados simultaneamente durante 18 dias, que sugerem ser muito razoável a reprodutibilidade entre as diferentes unidades construídas. Efectivamente, quando diferentes unidades são mergulhadas numa mesma solução de anião cloreto, apresentam entre si diferenças de po

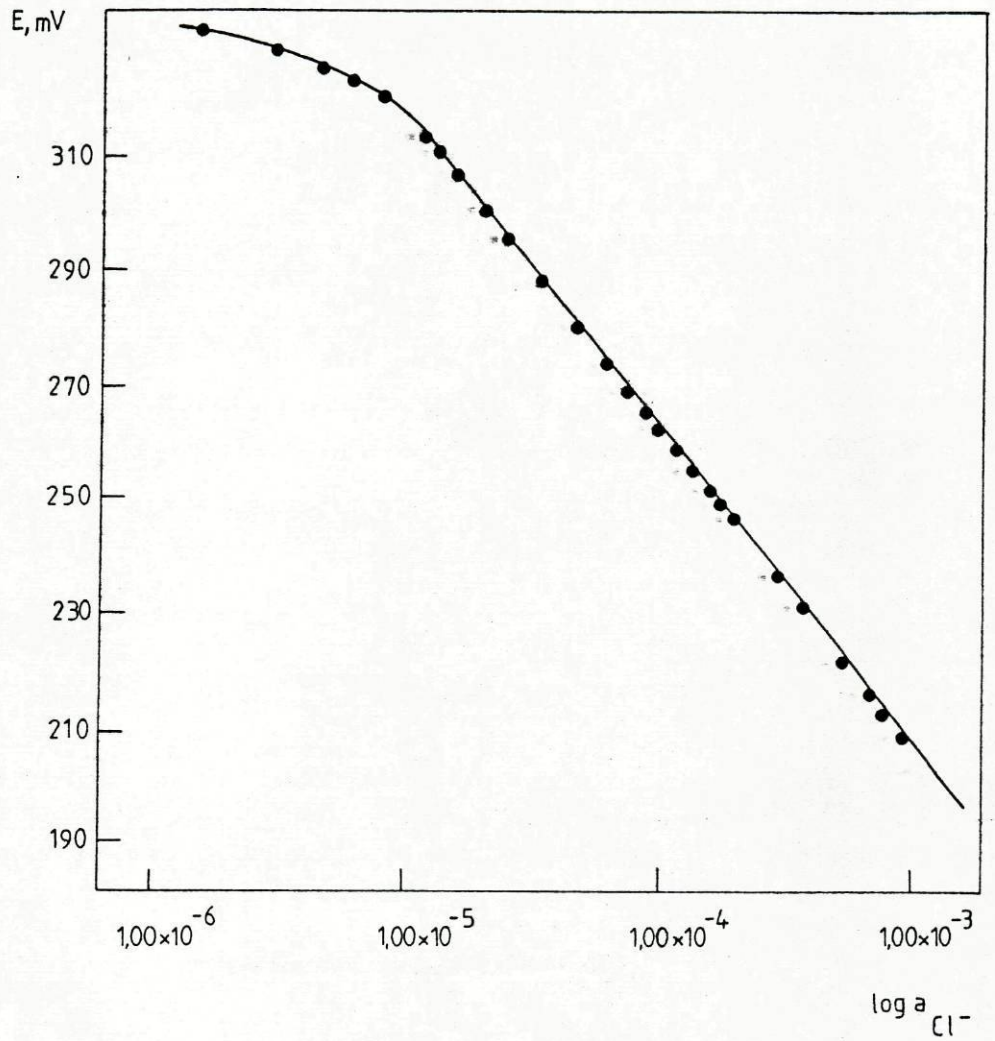


Fig. 3.1.1- Curva de calibração para a resposta do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião cloreto (em solução de pH=2 ajustado com HNO_3)

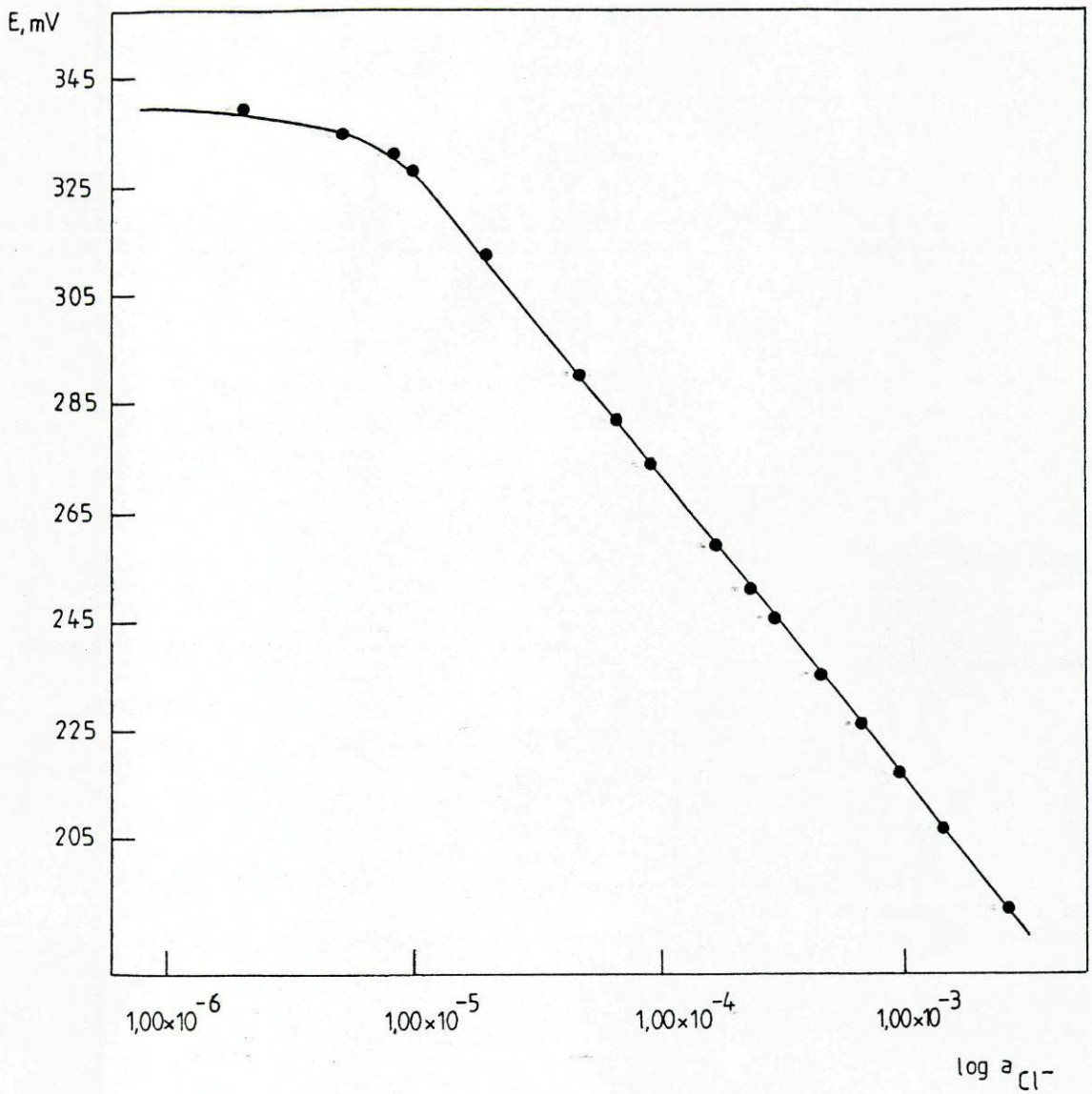


Fig. 3.1.2- Curva de calibração para a resposta do eléctrodo da marca Graphic Controls sensível a anião cloreto (em solução de pH=2 ajustado com HNO_3)

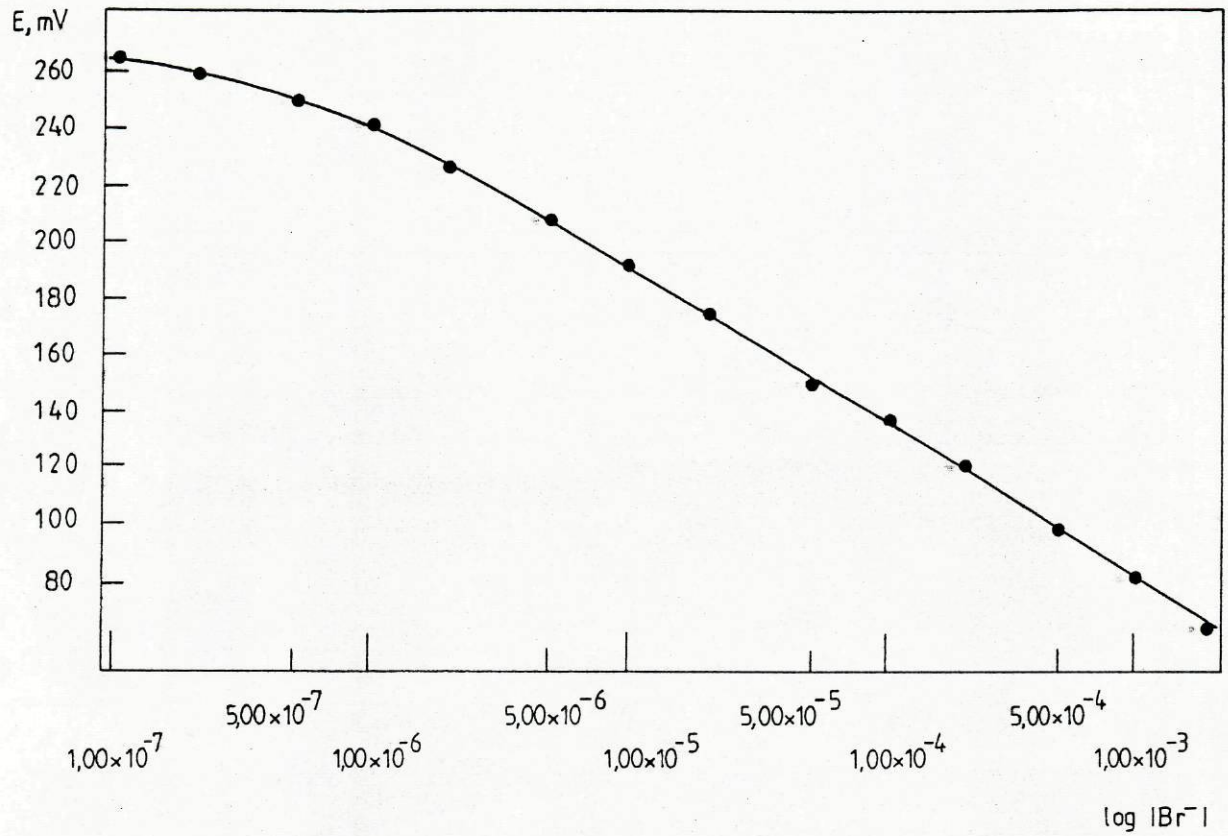


Fig. 3.1.3- Curva de calibração para a resposta do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião brometo (em solução de I=0,1**M** ajustada com KNO_3 e pH=2 ajustado com HNO_3)

tencial de resposta de cerca de 3 a 4 mV (só em casos raros se verificaram diferenças superiores, até cerca de 10 mV).

Este grau de semelhança de comportamento entre diferentes unidades é também observado para os eléctrodos da marca Graphic Controls sensíveis à mesma espécie (Tabela 3.1.2), embora esta comparação deva ser considerada com reservas uma vez que foi baseada apenas nos resultados referentes a duas unidades.

Os resultados contidos na Tabela 3.1.3 resumem os valores referentes a sucessivas curvas de calibração para seis unidades do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível ao anião brometo, obtidos durante um período de cerca de dois meses; eles permitem concluir que a reprodutibilidade entre diferentes unidades é ligeiramente inferior à referida anteriormente para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto, embora as diferenças de potencial entre as várias unidades não exceda no geral 5 mV; quanto aos eléctrodos da marca Graphic Controls nada se pode dizer, uma vez que só se dispôs de uma unidade.

Também é possível concluir que, na generalidade, a reprodutibilidade entre diferentes unidades dos eléctrodos sensíveis a anião cloreto ou a anião brometo com sais de mercúrio como sensores, é inferior à observada anteriormente para os eléctrodos sensíveis às mesmas espécies em que se usam sais de prata(I) como sensores |1|, quer se considerem para efeitos de comparação eléctrodos comerciais quer construídos pela técnica descrita neste trabalho |1|.

A estabilidade de resposta destes eléctrodos é demonstrada pelos resultados obtidos em calibrações periódicas repetidas diáriamente com intervalos de 2 a 3 horas; nestas determinações, os eléctrodos foram submetidos a variações de concentração muito significativas e que geralmente não ocorrem em condições normais de funcionamento.

Os eléctrodos sensíveis a anião cloreto com suporte de resina condutora apresentam uma óptima estabilidade de potenciais ao longo de um dia de trabalho (Tabela 3.1.1), sendo as diferenças de potencial observadas em duas calibrações sucessivas, efectuadas no mesmo dia, de cerca de 1 mV. Estes resultados foram obtidos durante um período em que não se submeteu a membrana a renovações periódicas por polimento, tendo-se unicamente mantido os eléctrodos mergulhados em água quando não estavam a ser utilizados. Este comportamento é muito superior ao observado para qualquer uma das unidades ensaiadas dos eléctrodos da marca Graphic Controls, para os quais se observavam, em ensaios sucessivos, maiores diferenças de potenciais, tal como se pode verificar pelos resultados contidos na Tabela 3.1.2, que refere um período de bom funcionamento dos eléctrodos. Contudo, o maior problema encontrado para estes eléctrodos comerciais foi o aparecimento, sem qualquer razão aparente, de períodos de funcionamento muito deficiente, caracterizados, principalmente, pela ocorrência de valores baixos de declive; quando tal sucedeu, foi necessário recorrer a sucessivas operações de polimento, seguidas de condicionamento em água, para os eléctrodos recuperarem as respectivas caracteristicas de funcionamento.

Note-se que as diferenças de valor do potencial em sucessivas calibrações, correspondentes a uma mesma concentração do ião principal, observada para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto que usam sais de mercúrio como sensores, particularmente os da marca Graphic Controls, não podem ser atribuídas à qualidade das determinações experimentais ou eventualmente às condições de funcionamento dos eléctrodos de referência utilizados. Na realidade, este facto foi comprovado experimentalmente (Tabela 3.1.4) mediante o traçado simultaneo de curvas de calibração para eléctrodos com sensor de sais de mercúrio e dois eléctrodos com sensor de mistura de sais de prata, (um com suporte de resina condutora |1| e outro da marca Orion, modelo 74-17), mergulhados na mesma solução: ve

TABELA 3.1.4

Comparação da variação no tempo das características de resposta de eléctrodos sensíveis a anião cloreto de vários tipos[a]

Tempo (dias)	Eléctrodo Graphic Controls — Calibração s	$E^{0\,b,c}$	R^d	$E^{b,e}$ 10^{-2}	Eléctrodo Orion modelo 74-17 — Calibração s	$E^{0\,b,c}$	R^d	$E^{b,e}$ 10^{-2}
0	-56,1	40,9	0,99992	153,1	-58,4	-7,9	0,99997	108,9
0	-56,2	41,2	6	153,7	-58,2	-7,9	7	108,5
1	-55,0	43,0	78	152,9	-58,3	-8,2	8	108,4
1	-54,5	43,0	4	152,.4	-57,9	-8,2	5	107,7
1	-55,7	41,2	1	152,4	-58,1	-8,8	9	107,5
2	-56,0	39,2	8	151,3	-58,3	-8,6	8	108,0
3	-55,2	43,9	4	154,3	-58,0	-7,7	8	108,2
3	-56,0	41,0	86	153,1	-58,3	-9,1	8	107,6
4	-55,7	40,4	6	151,8	-57,9	-9,8	8	106,0
4	-57,0	38,1	9	152,1	-58,5	-10,7	8	106,3
4	-56,6	38,6	7	151,8	-58,6	-11,1	7	106,1
5	-55,8	40,5	6	152,2	-57,9	-9,3	8	106,5
5	-55,9	41,3	72	153,1	-58,1	-10,4	9	105,8
6	-56,0	38,4	3	150,4	-57,5	-8,3	7	106,8
7	-55,5	40,3	9	151,3	-57,7	-9,0	9	106,3
7	-56,1	39,1	6	151,3	-57,7	-9,5	9	105,8
7	-56,2	39,0	7	151,3	-57,5	-9,6	9	105,8
média e desvio padrão	-55,9±0,6	41±2		152±1	-58,0±0,3	-9±1		107±1

TABELA 3.1.4 (continuação)

Tempo (dias)	Eléctrodo de Resina condutora [1] Calibração s	$E^{0\,b,c}$	R[d]	$E^{b,e}$ 10^{-2}
0	-58,3	-15,4	0,99994	101,2
0	-58,2	-15,7	5	100,8
1	-58,1	-16,1	8	100,1
1	-58,0	-16,0	7	99,9
1	-57,8	-16,1	6	99,6
2	-58,2	-16,5	7	99,8
3	-57,3	-15,9	8	98,6
3	-57,9	-16,4	8	99,4
4	-58,2	-15,7	8	100,7
4	-58,1	-15,2	6	100,9
4	-58,0	-15,3	6	100,6
5	-57,3	-15,1	8	99,6
5	-57,5	-15,4	8	99,6
6	-57,0	-15,2	4	98,7
7	-57,3	-15,4	9	99,2
7	-57,3	-15,2	3	99,4
7	-57,6	-16,3	7	98,9
média e desvio padrão	-57,8±0,4	-15,3±0,5		99,8±0,8

a) Ensaios em soluções de força iónica I=0,1M em KNO_3 e pH=4(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Cl^-| = 1,00 \times 10^{-2}M$ lido da calibração

rificou-se que estes últimos apresentam uma reprodutibilidade de potenciais superior aos primeiros, não necessitando de cuidados especiais de manutenção, tal como se evidenciou aquando da avaliação das suas características de funcionamento |1|.

Infelizmente, os dados que se podem encontrar na literatura, sobre a estabilidade dos potenciais ao longo do tempo dos eléctrodos que usam como sensores sais de mercúrio, são bastante limitados; os poucos resultados que se encontram, não são fornecidos com informações suficientes para caracterizar completamente as condições experimentais em que as determinações foram efectuadas. É o caso dos resultados apresentados por Lechner |4| que refere que os eléctrodos sensíveis a cloreto que construiu apresentam uma estabilidade de potenciais semelhante à que se observa nos eléctrodos que usam sais de prata(I) como sensores, o que é um pouco diferente do que se obteve neste trabalho com os eléctrodos da marca Graphic Controls. Aparentemente contrariando aqueles resultados, Tacussel |7| refere que os eléctrodos sensíveis a cloreto que construiu seguindo o processo descrito por Lechner |4|, apresentavam má estabilidade ao longo do tempo.

Quanto à estabilidade dos potenciais dos eléctrodos da marca Graphic Controls sensíveis ao anião cloreto, as indicações dos manuais de funcionamento |10 a, 10 b| fornecidos com os dois eléctrodos usados durante este trabalho sugerem que as características de funcionamento são ligeiramente diferentes para cada um deles; nestes manuais afirma-se por um lado, que o potencial dos eléctrodos não varia mais do que 1 mV durante 24 horas, quando mergulhados numa mesma solução, e, por outro lado, que a estabilidade de resposta medida pelo desvio médio do potencial de um eléctrodo quando é transferido de uma solução 10^{-4} para uma solução 10^{-3} M em anião cloreto é de ± 1 mV |10 a| e de ± 0,5 mV |10 b|. O comportamento dos eléctrodos da marca Graphic Controls, sugerido pelo fabricante não corresponde porém ao que se observou para

qualquer um dos dois eléctrodos utilizados por nós durante este trabalho.

Quanto ao eléctrodo sensível a anião brometo com suporte de resina condutora, observou-se uma certa irregularidade no seu comportamento (Tabela 3.1.3). Este é um pouco difícil de caracterizar, pois as respectivas unidades, durante os períodos em que foram estudados (em ensaios duplicados no mesmo dia), apresentaram ora uma boa estabilidade, com diferenças de potencial inferiores a 1 mV, ora diferenças de potencial superiores, da ordem de 2 a 3 mV, as quais, contudo, não eram acompanhados por variações significativas de declive. Estas oscilações de comportamento sugerem que a utilização deste eléctrodo em determinações por potenciometria directa se deve revestir de cuidado, tornando-se necessário, para salvaguardar a qualidade dos resultados, realizar calibrações frequentes.

Não deixando de colocar algumas reservas, devido às diferenças nas condições experimentais em que os eléctrodos foram avaliados, é possível concluir, que, na generalidade, a estabilidade do potencial no tempo dos eléctrodos sensíveis a brometo com suporte de resina condutora é semelhante, ou mesmo melhor, que a de outros eléctrodos, com o mesmo tipo de sensor, mas construídos por outros processos: Lechner |4| indica que o potencial dos eléctrodos que construiu variava ± 0,8 e ± 0,4 mV durante 120 minutos quando os eléctrodos eram mantidos mergulhados em soluções de concentração respectivamente 10^{-5} M e 10^{-3} M; Hulanicki |9| refere que os eléctrodos por ele construídos apresentavam deslizamentos de potencial para valores baixos da concentração do ião principal e Gutknecht |14|, embora não indique objectivamente nenhum dado sobre a reprodutibilidade, refere claramente que observou variações de declive oscilando entre 52, 54 mV, variações estas que implicam oscilações de potencial ainda superiores às referidas por Hulanicki |9| e Lechner |4|.

Por fim, é de referir que o manual de funcionamento dos eléctrodos sensíveis a brometo da marca Graphic Control |15| prevê, para este eléctrodo comercial, uma estabilidade de potenciais de cerca de 1 mV por dia, o que parece ser uma visão muito optimista do respectivo eléctrodo, já que não corresponde de modo nenhum à experiência colhida do seu uso.

3.1.2 - LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO

Os eléctrodos sensíveis a anião cloreto, com suporte de resina condutora (fig. 3.1.1) e da marca Graphic Controls (fig. 3.1.2) apresentam valores semelhantes para o limite inferior de resposta linear (cerca de 10^{-5} M) e para o limite inferior de detecção (cerca de 5×10^{-6} M). Os baixos valores de concentração de anião cloreto que podem ser medidos com estes eléctrodos por potenciometria directa são, sem dúvida, o aspecto mais significativo das suas características de funcionamento, significando um aumento de sensibilidade de cerca de 20 vezes relativamente aos eléctrodos sensíveis à mesma espécie em que se usa sais de prata(I) como sensores.

Contudo, as determinações do anião cloreto efectuadas com estes eléctrodos nas proximidades do limite inferior de resposta linear devem-se revestir de mais cuidados que os utilizados em medições semelhantes com os eléctrodos com sensores baseados em sais de prata(I) |1|, já que os eléctrodos presentemente considerados só apresentam uma resposta linear para concentrações de anião cloreto inferiores a 10^{-4} M se não tiverem sido utilizados previamente em soluções muito concentradas deste anião (superiores a 10^{-2} M). Caso contrário, os eléctrodos terão de ser submetidos a um tratamento apropriado constituido por polimento da membrana, seguido de prolongado condicionamento em água. Este efeito de "memória" ocorre sempre

que se usam estes eléctrodos em solução de concentração relativamente elevada do anião cloreto, é muito mais nítido nos eléctrodos da marca Graphic Controls do que nos eléctrodos com suporte de resina condutora; para os primeiros, o efeito só desapareceu depois de polimento enérgico seguido de condicionamento em água, enquanto que para os eléctrodos com suporte de resina condutora, dum modo geral, o condicionamento em água durante cerca de 1 hora com agitação mostrou-se suficiente para pôr os eléctrodos a funcionar satisfatoriamente em soluções de anião cloreto de baixa concentração. Alterações de comportamento semelhantes, originadas pelo contacto com soluções relativamente concentradas, foram também detectadas por Bailey |6| para o eléctrodo sensível a anião cloreto por ele construído com uma membrana prensada e com um sensor de composição semelhante à utilizada na construção dos presentes eléctrodos com suporte de resina condutora. Segundo a literatura |2, 6, 7, 16|, os menores valores de concentração em anião cloreto que se pode medir com os eléctrodos com sensor de sais de mercúrio construídos até ao momento dependem do tipo de construção e situam-se entre 2×10^{-6} e 3×10^{-5} M. Os valores que obtivemos para o limite inferior de resposta linear e de detecção dos eléctrodos com suporte de resina condutora estão incluídos neste intervalo, não valendo a pena efectuar uma comparação mais detalhada com os dados da literatura devido à maioria dos resultados incluídos nesta serem fornecidos sem indicações muito precisas sobre o modo como foram obtidos.

A análise das curvas de calibração obtidas (fig. 3.1.1 e 3.1.2) revela que a curvatura da relação entre o potencial e a concentração decresce muito rapidamente para valores de concentração menores que o limite inferior de resposta linear, o que significa que, abaixo deste, os eléctrodos perdem bruscamente a sua sensibilidade a anião cloreto; este efeito é, porém, mais nítido nos eléctrodos da marca Graphic Controls do que nos eléctrodos com suporte de resina conduto

ra. Este comportamento parece não ocorrer com os eléctrodos construídos por Lechner tanto quanto se pode deduzir das curvas de calibração apresentadas para os eléctrodos selectivos para anião cloreto |4| e para anião brometo |5|, mas, por outro lado, já surge claramente nas curvas de calibração obtidas por Gutknecht |14| para qualquer um dos eléctrodos por ele construídos.

Para os eléctrodos sensíveis ao anião brometo com suporte de resina condutora, os valores do limite inferior de resposta linear é de cerca de 10^{-6} M e o limite inferior de detecção de cerca de 5×10^{-7} M. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos indicados na literatura para outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor, como por exemplo os apontados para o eléctrodo da marca Graphic Controls PHI 91300 |13| ou ainda por Gutknecht |14|, Lechner |5| e Hulanicki |9|.

Estes resultados sugerem que, no que diz respeito à extensão da zona de resposta nernstiana, a utilização de sais de mercúrio na preparação de eléctrodos sensíveis ao anião brometo não é tão vantajosa como para os eléctrodos sensíveis a cloreto, uma vez que um valor frequentemente indicado para o limite inferior de resposta linear dos eléctrodos sensíveis a brometo com sais de prata como sensores é de cerca 5×10^{-6} M (|1| e referencias aí contidas).

Nos eléctrodos sensíveis ao anião brometo detectou-se, também, um efeito de memória, mas menos significativo que o observado para os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto e, também, que os valores do limite inferior de detecção e limite inferior de resposta linear eram muito próximos, como neste último caso.

3.1.3 - DECLIVE

Considerando a média pesada dos valores de declive obtidos para cada um dos cinco eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a anião cloreto referidos na Tabela 3.1.1, obteve-se para o declive o valor médio de - 57,2 ± ± 0,5 mV por década de concentração, valor este que é muito semelhante ao que foi obtido, em média, para os dois eléctrodos da marca Graphic Controls, também avaliados neste trabalho, - 57 mV/década de concentração. Note-se que qualquer um destes valores é, em valor absoluto, ligeiramente inferior ao valor teórico de declive correspondente a um eléctrodo sensível a uma espécie de carga unitária a 25°C. Este valor é semelhante ao referido no manual do primeiro eléctrodo da marca Graphic Controls PHI 91300 recebido em primeiro lugar |10 a| que indica para declive dos eléctrodos um valor de - 57 mV/ /década; o manual do eléctrodo recebido em segundo lugar |10 b|, porém, indica como declive - 59 mV/década, mas tal valor foi observado poucas vezes, ao longo deste trabalho, para os eléctrodos com suporte de resina condutora, e nunca para os eléctrodos da marca Graphic Controls.

Para outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor, mas construídos por processos diferentes dos nossos, os respectivos autores referem também valores semelhantes |6| aos obtidos por nós ou, em alguns casos, nitidamente mais baixos, como seja o referido por Gutknecht (50 mV/década) |8| para os eléctrodos que construiu seguindo o processo de Lechner |4|.

Para os eléctrodos sensíveis a anião brometo com suporte de resina condutora obteve-se para o declive o valor de - 56,3 ± 0,3 mV por década de concentração (média pesada dos valores contidos na Tabela 3.1.3, correspondente ao estudo sistemático efectuado com 6 eléctrodos, que envolveu 22 calibrações de cada).

Tal como já se referiu anteriormente, o comportamen

to do eléctrodo da marca Graphic Controls apresentou bastantes anomalias; o declive observado foi quase sempre inferior (em valor absoluto) a - 50 mV por década de concentração, e mesmo nas determinações em que o seu funcionamento foi considerado aceitável nunca foi superior a - 56 mV por década.

Os valores encontrados para o declive dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a brometo são semelhantes aos obtidos para outros eléctrodos que também utilizam sais de mercúrio como sensores |9, 13|, embora Gutknecht |14| refira valores bastante mais baixos (52 a 54 mV/decada) quando o valor a esperar seria de cerca - 58 mV, uma vez que o referido autor efectuou as determinações a temperatura entre 20 e 21°C.

Quanto a este parâmetro da calibração, há ainda a sublinhar que, quer para os eléctrodos sensíveis a cloreto quer para os eléctrodos sensíveis a brometo, a diminuição do declive constitui um primeiro sintoma indicativo de que a superfície da membrana se deteriorou e necessita de ser polida.

3.1.4 - POTENCIAL NORMAL

Em termos gerais, os valores dos potenciais normais dos eléctrodos com sensores baseados em sais de mercúrio, estudados, calculados a partir dos valores obtidos no traçado de sucessivas curvas de calibração, apresentam oscilações maiores que as observadas para os eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo que usam sais de prata(I) como sensores (por exemplo, |1|).

Considerando a média pesada dos valores obtidos para os eléctrodos referenciados na Tabela 3.1.1, o valor do potencial normal dos eléctrodos sensíveis a cloreto com suporte de resina condutora é de + 271 ± 1 mV, que inclui o valor de + 242 mV para que os valores sejam referidos ao eléctrodo

normal de hidrogénio e o valor de - 7 mV referente à correcção para a contribuição da força iónica, calculada como se indicou (em 2.2.1 na Primeira Parte) e partir do valor $f_X = 0,755$ ($X = C\ell^-$, Br^-) para $I = 0,1$ M |16|. Para os dois eléctrodos sensíveis a anião cloreto da marca Graphic Controls obteve-se, por cálculos análogos aos referidos anteriormente, + 274 ± ± 5 mV para a unidade número 1 e + 271 ± 2 mV para a unidade número 2. Todos estes valores de potencial normal são muito próximos do valor tabelado |16|, 268 mV, para o potencial normal do par óxido-redutor $Hg_2C\ell_2(s)/Hg(\ell)$.

Quanto ao eléctrodo sensível ao anião brometo, o valor médio pesado obtido para o potencial normal, considerando os resultados reunidos na Tabela 3.1.3, é de + 153 ± 2 mV relativamente ao eléctrodo normal de hidrogénio, que inclui as correcções referidas anteriormente no caso dos eléctrodos sensíveis ao anião cloreto. Este valor é ligeiramente mais alto que + 139 mV, o tabelado |16| para potencial normal do sistema óxido-redutor $Hg_2Br_2(s)/Hg(\ell)$. O valor experimental é, contudo, muito semelhante ao obtido por Hulanicki |9| (- 86 mV, referido ao eléctrodo saturado de calomelanos), para o eléctrodo sensível a anião brometo por ele construído e que, tanto quanto se conseguiu apurar, é o único valor indicado na literatura para este parâmetro referente a eléctrodos de brometo com sais de mercúrio como sensores.

A semelhança referida entre os valores de potenciais normais dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo com o dos sistemas óxido-redutores Hg_2X_2/Hg ($X = C\ell^-$ e Br^-) sugere que os eléctrodos com sais de mercúrio funcionam como eléctrodos de segunda espécie, com actividade de mercúrio metálico na membrana igual à unidade, de forma semelhante à que anteriormente |1| foi referido em detalhe para os eléctrodos com sensores baseados em sais de prata.

3.2 - CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DE RESPOSTA

A velocidade de resposta quer dos eléctrodos sensíveus a anião cloreto com suporte de resina condutora (fig. 3.2.1) e da marca Graphic Controls (fig. 3.2.2) quer dos eléctrodos sensíveis ao anião brometo com suporte de resina condutora (fig. 3.2.3) é nitidamente inferior a 1 minuto, usando a definição sugerida pela IUPAC [17, 18]. Quanto ao eléctrodo sensível a anião brometo da marca Graphic Controls apresentou, como já se referiu, frequentes fases de mau funcionamento, em que, quando mergulhado numa solução, o valor do potencial de eléctrodo deslizava lentamente, sendo necessário muito tempo para adquirir um valor estável.

A velocidade de resposta dos eléctrodos era, contudo, menor quando se efectuavam as determinações próximo do limite inferior de resposta linear, ou quando as variações de concentração eram realizadas no sentido decrescente, comportamento vulgar para eléctrodos de membrana cristalina e que é devido às dificuldades em estabelecer o equilíbrio à superfície da membrana.

É de referir que, muito provavelmente devido a deficiente técnica de construção, os eléctrodos da marca Graphic Controls, depois de algum tempo de uso e de terem sido submetidos a polimentos repetidos, apresentavam muito nitidamente zonas em que era macroscopicamente evidente a má fixação da membrana às paredes do eléctrodo.

A retenção da solução mais concentrada nestas zonas contribui para a menor velocidade de resposta no sentido decrescente de concentrações.

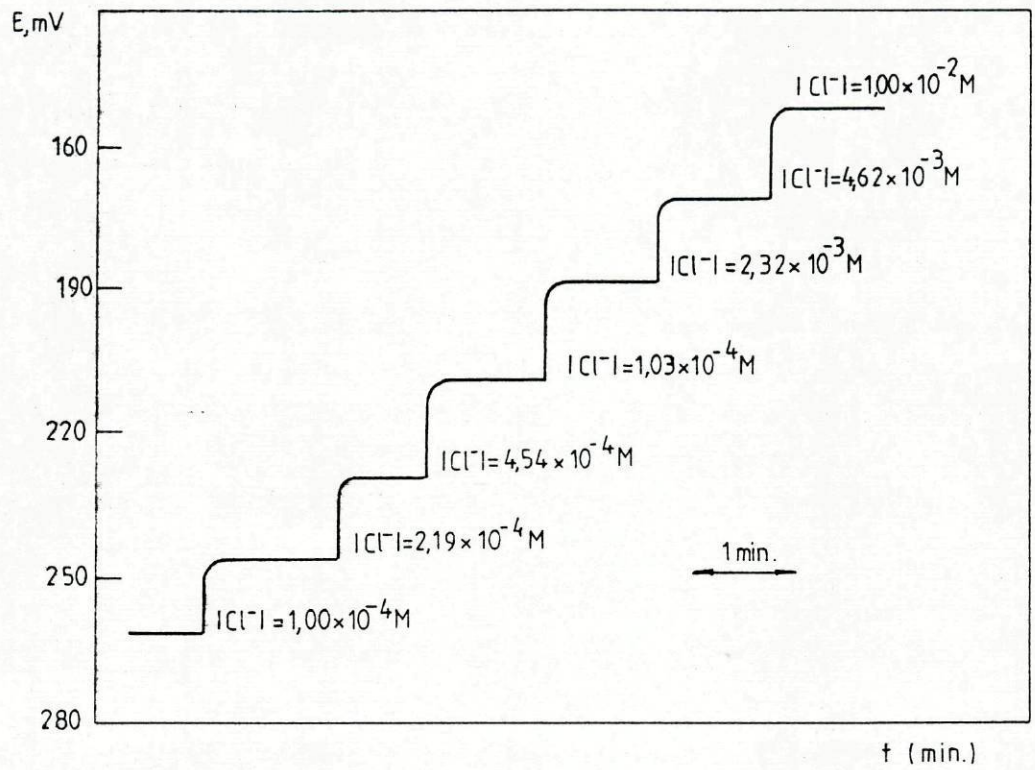


Fig. 3.2.1- Variação no tempo do potencial do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião cloreto quando se varia a concentração do anião na solução em que o eléctrodo está mergulhado (I=0,1**M** ajustada com KNO_3 e pH=3 ajustado com HNO_3)

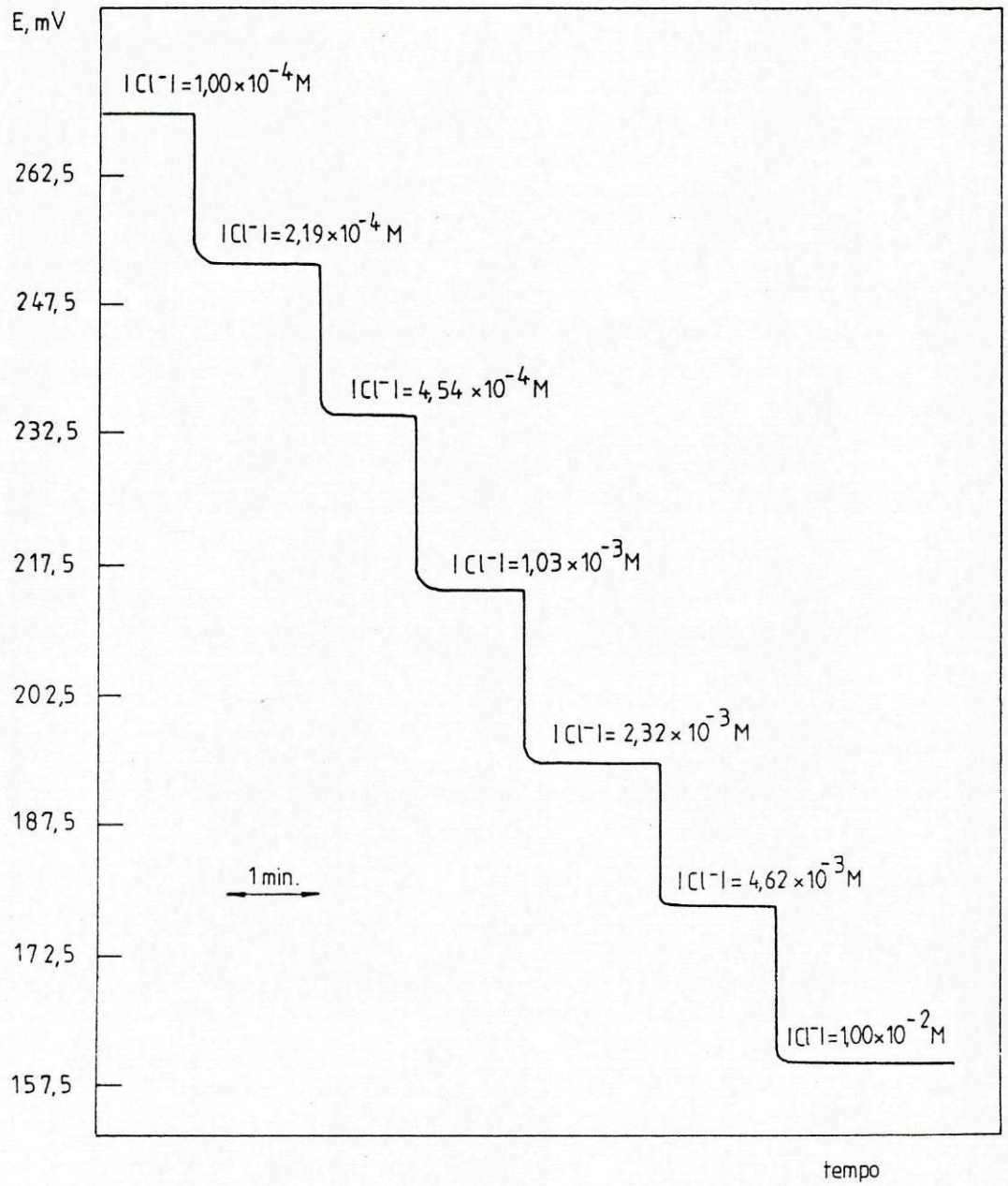


Fig. 3.2.2- Variação no tempo do potencial do eléctrodo da marca Graphic Controls sensível a anião cloreto quando se varia a concentração do anião na solução em que o eléctrodo está mergulhado (I=1M ajustada com KNO_3 e pH=2 ajustado com HNO_3)

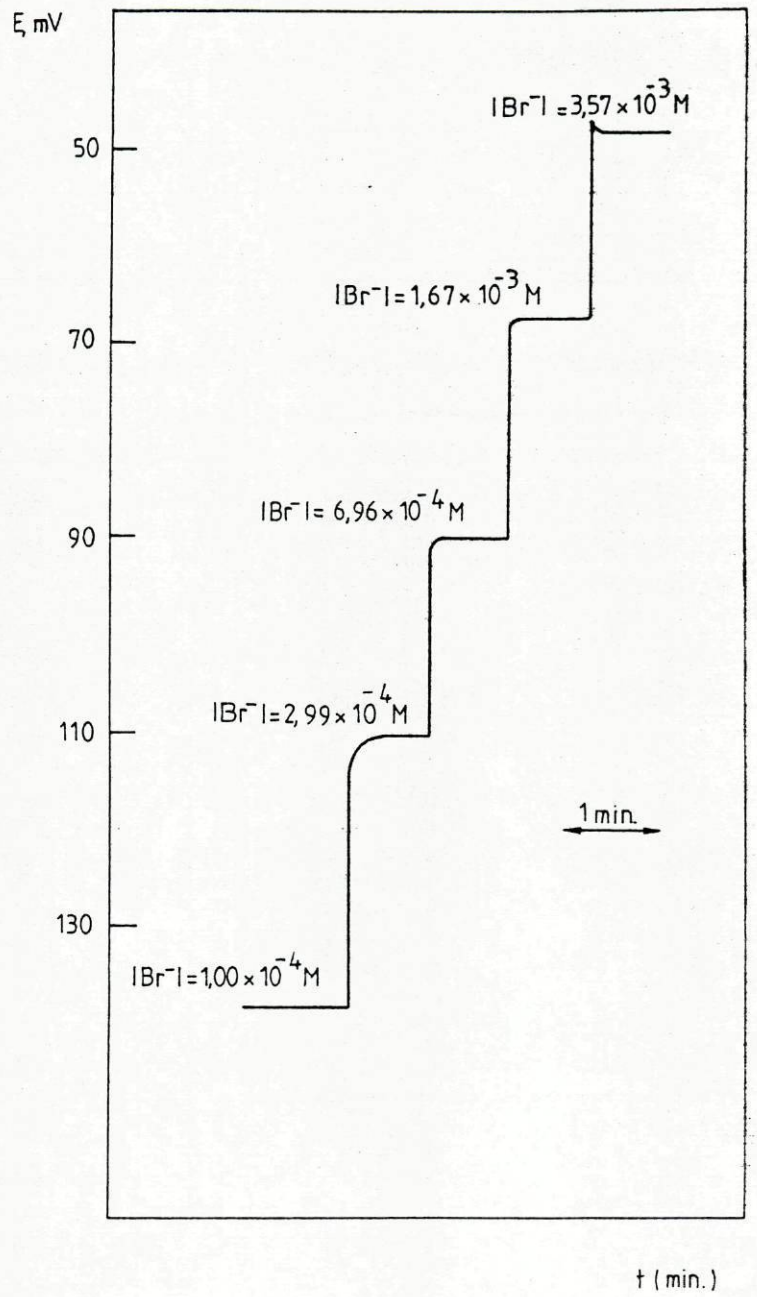


Fig. 3.2.3- Variação no tempo do potencial do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião brometo quando se varia a concentração do anião na solução em que o eléctrodo está mergulhado (I=0,1**M** ajustada com KNO_3 e pH=3 ajustado com HNO_3)

3.3 - INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

Nas fig. 2.3.1 a 2.3.3 apresentam-se resultados típicos obtidos no estudo da variação do potencial dos eléctrodos mergulhados em soluções de concentração constante dos respectivos aniões principais quando se varia o respectivo pH. Concluiu-se que, para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto com suporte de resina condutora (fig. 2.3.1), o limite inferior do patamar operacional ocorre a cerca de 1,5 unidades de pH, valor este mais ou menos independente da concentração do anião cloreto em solução, enquanto que o limite superior deste patamar depende fortemente desta concentração. Este limite varia de cerca de 3 unidades de pH, quando a concentração em anião cloreto é cerca de 10^{-5} M até cerca de pH = 5 para a concentração de cerca a 10^{-4} M, aumentando mais cerca de 1 unidade de pH por década de concentração quando a concentração de cloreto aumenta até cerca de 10^{-1} M. Este comportamento é semelhante ao encontrado para o eléctrodo da marca Graphic Controls (fig. 2.3.2); no entanto, este último eléctrodo, parece ser menos sensível às variações de pH quando estas ocorrem em zona ácida (esta comparação, parece ser legítima, apesar das determinações terem sido efectuadas para os dois tipos de eléctrodos a forças iónicas diferentes).

Tendo em conta que o efeito da interferência de uma solução muito ácida neste tipo de membrana, é uma consequência da solubilização parcial do sensor com libertação de anião cloreto, a diferença de comportamento entre os dois tipos de eléctrodos pode ser atribuível à maior aglutinação do sensor na membrana dos eléctrodos da marca Graphic Controls que nos eléctrodos com suporte de resina condutora. A extensão desta aglutinação, como se demonstrou para outros eléctrodos de membrana cristalina, (ver a Primeira Parte) influencia a dissolução da membrana em meio ácido e/ou oxidante |19, 20, 21|.

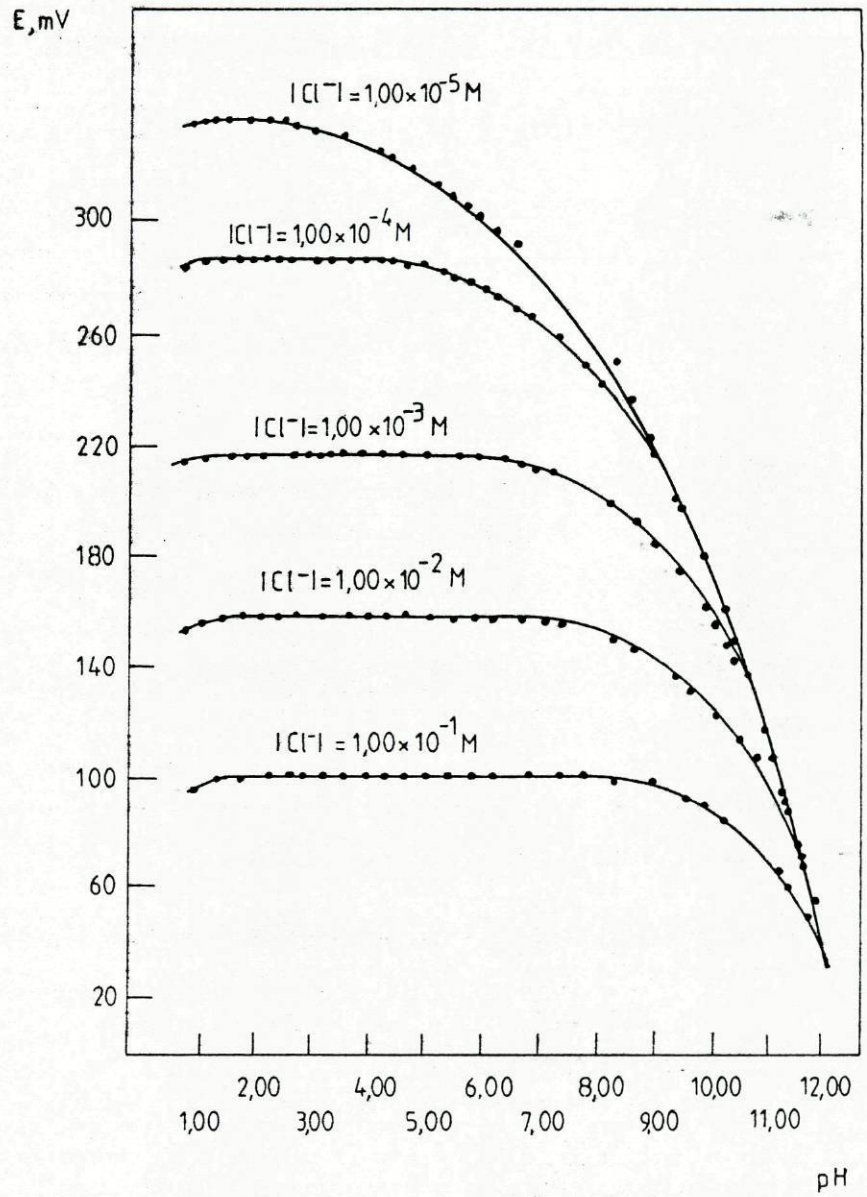


Fig. 3.3.1- Variação com o pH do potencial do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião cloreto quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações no ião principal (I=0,2M ajustada com KNO_3)

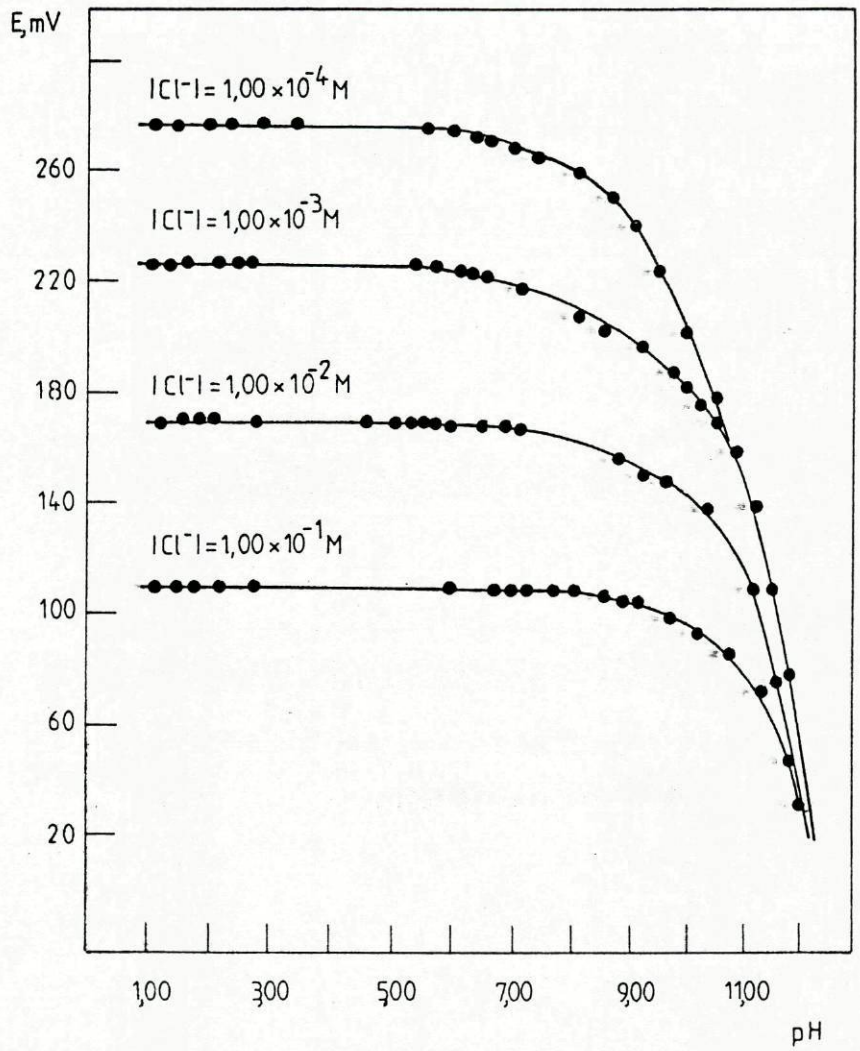


Fig. 3.3.2- Variação com o pH do potencial do eléctrodo da marca Graphic Controls sensível a anião cloreto quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações no ião principal (I=1M ajustada com KNO_3)

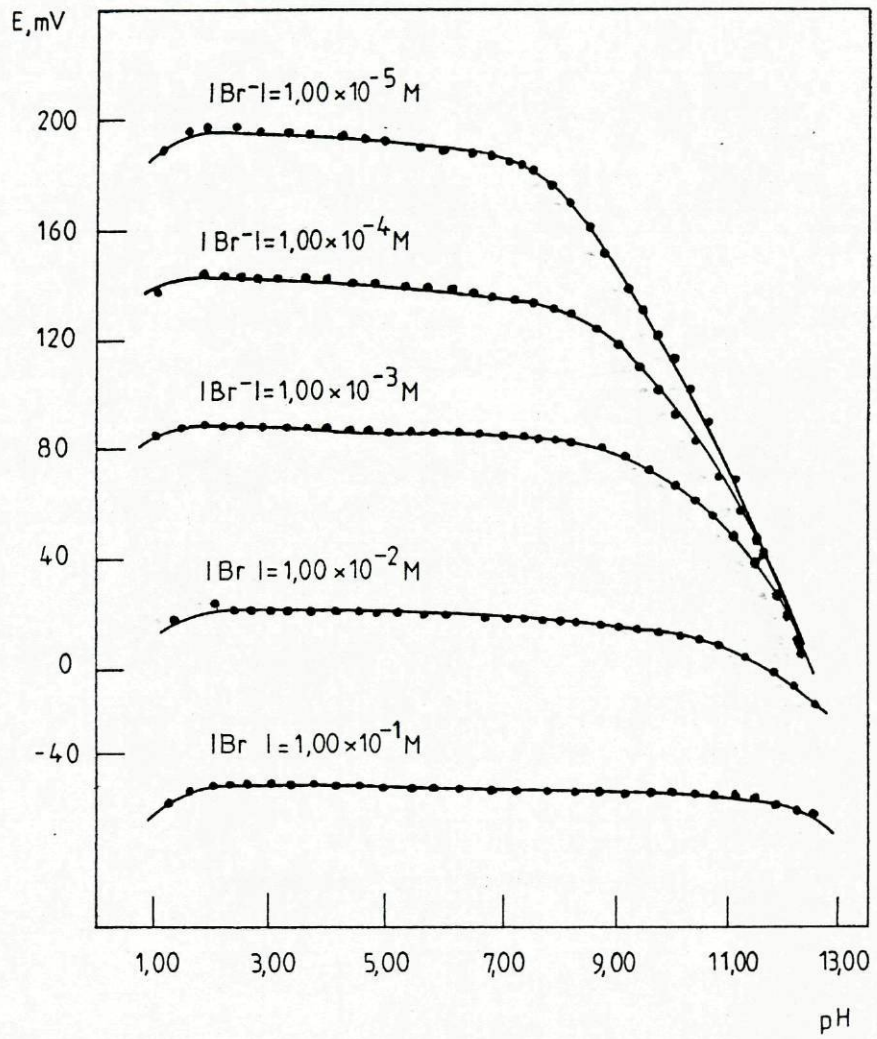


Fig. 3.3.3- Variação com o pH do potencial do eléctrodo com suporte de resina condutora sensível a anião brometo quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações no ião principal (I=0,2M ajustada com KNO_3)

Quanto aos eléctrodos sensíveis ao anião brometo, o comportamento é semelhante ao dos eléctrodos sensíveis a cloreto, particularmente para valores baixos do pH, enquanto que, na zona mais alcalina, os efetios do aumento do pH só se fazem sentir para valores mais elevados desta grandeza, dependendo estes valores da concentração do anião brometo em solução. O limite superior do patamar operacional situa-se entre 5 a 6 unidades de pH para uma concentração de anião brometo de 10^{-5} M, estendendo-se até cerca de 11 unidades de pH quando a concentração do anião aumenta para 10^{-1} M. Também para este caso, tal como no dos eléctrodos sensíveis a cloreto, se observa um aumento de cerca de 1 unidade de pH na extensão do patamar operacional por cada década de aumento da concentração do ião principal.

A variação dos limites superiores dos patamares operacionais dos diagramas de Reilley para estes eléctrodos pode ser interpretado de um ponto de vista quantitativo. Assim, a referida variação é o resultado de uma interferência de membrana, provocada pelo anião hidróxido, que se poderá representar por:

$$Hg_2X_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftarrows HgO(s) + 2X^-(aq) + H_2O(aq) \qquad |2.3.1|$$

O ataque das membranas pelo anião hidróxido, origina a libertação de halogeneto à sua superfície, provocando a diminuição de potencial observada.

O valor do coeficiente de selectividade potenciométrico para a interferência do hidróxido nos eléctrodos de cloreto e brometo, pode ser calculado a partir da constante de equilíbrio, $K = a_{X^-}/a_{OH^-}$, da reacção representada pela equação (2.3.1) que tem a forma

$$K^{POT}_{X,OH} = \frac{a_{X^-}}{a_{OH^-}} = \left| \frac{K_{so}(Hg_2X_2)}{K_{so}(Hg_2O)} \right|^{1/2} \qquad (2.3.2)$$

Usando os valores tabelados |16|,

$$K_{so}(Hg_2C\ell_2) = 1{,}3 \times 10^{-18},$$

$$K_{so}(Hg_2Br_2) = 5{,}8 \times 10^{-23}$$

e

$$K_{so}(Hg_2O) = 1{,}6 \times 10^{-23}$$

obtem-se para

$$K^{POT}_{C\ell,OH} \sim 3 \times 10^{2} \quad \text{e} \quad K^{POT}_{Br,OH} \sim 2$$

A partir destes valores pode-se prever, para o caso dos eléctrodos sensíveis a anião cloreto, que a uma concentração 10^{-5} M no ião principal, deve corresponder, como limite superior do patamar operacional, um valor de pH de aproximadamente 6,5 unidades e a uma concentração de 10^{-1} M um valor de cerca de 10,5 unidades; para o caso dos eléctrodos sensíveis a brometo quando a concentração do ião principal varia entre 10^{-5} e 10^{-1} M, o mesmo limite superior deve variar entre 8,7 e 12,7 unidades de pH. Em qualquer dos casos, os cálculos efectuados prevêm uma variação de uma unidade de pH quando é alterada de cerca de 10 vezes a concentração do ião principal, que foi o comportamento encontrado para os dois tipos de eléctrodos estudados.

Note-se que não é de esperar uma concordância perfeita entre os valores do pH que constituem os limites superiores do patamar operacional correspondente aos sucessivos valores de concentração em anião halogeneto determinados ex-

perimentalmente, e os valores obtidos por cálculo a partir da equação (2.3.2); efectivamente, os valores obtidos a partir do traçado experimental dos diagramas de Reilley são os valores do pH a partir do qual se começa a fazer sentir a descida de potencial, enquanto que os valores calculados a partir da equação (2.3.2) são valores da abcissa dos pontos de intersecção dos prolongamentos das rectas horizontais, correspondentes à resposta a concentração fixa de anião halogeneto, e das respectivas rectas correspondentes à variação do potencial provocado pela presença de hidróxido em solução. Note-se que há uma certa dificuldade em determinar os valores experimentais, porque as rectas que correspondem à zona em que as variações experimentais de pH alteram os potenciais de resposta dos eléctrodos, apresentam grandes variações de declive. Este comportamento dos eléctrodos é uma consequência da complexidade dos fenómenos que condicionam a resposta do eléctrodo quando ocorre a reacção traduzida pela equação 2.3.1, visto que, ocorrendo a formação de uma espécie insolúvel à superfície do eléctrodo, se altera a resposta fornecida pela membrana.

Para eléctrodos com os presentes sensores a dependência da extensão do patamar operacional, do pH das soluções em que são utilizados, não parece ter merecido muita atenção, nos casos em que se encontra referida na literatura. Resultados da sua determinação são pouco numerosos e, em alguns casos, mesmo capazes de conduzir a equívocos de que poderá resultar uma utilização deficiente dos eléctrodos.

Quanto aos eléctrodos de cloreto, nos poucos casos em que é fornecida alguma indicação quanto à dependência entre o potencial dos eléctrodos e o pH da solução em que estão mergulhados |4, 7, 10|, o valor de pH = 6 é indicado como limite superior para o pH das soluções em que os eléctrodos podem ser utilizados. Os resultados apresentados nas fig. 2.3.1 e 2.3.2 mostram que este valor é erroneamente elevado quando a concentração do anião cloreto é baixa (inferior a 10^{-3} M),

mas demasiado limitativo quando a concentração do ião principal é superior a este valor. Esta afirmação parece estar de acordo com afirmações de Midgley |2|, referente a um eléctrodo em que um sensor do presente tipo foi aplicado por compressão num cilindro de grafite hidrofobizada, o qual afirma que, para valores de pH superiores a 3 unidades, a sensibilidade do eléctrodo é menor (valor do limite inferior de resposta linear mais elevado) que a obtida a valores de pH mais baixos.

Quanto aos eléctrodos sensíveis ao anião brometo, os resultados referidos na literatura são vagos, dificultando as comparações. Contudo, é possível concluir que os valores apresentados por Lechner |22| para os eléctrodos preparados por este autor, são muito semelhantes aos obtidos para os eléctrodos com suporte de resina condutora. As outras referência encontradas na literatura merecem alguns reparos como seja a indicação do intervalo de pH de 1 a 6 unidades sem indicação de qualquer limitação para a concentração de anião brometo referida no manual de funcionamento dos eléctrodos da marca Graphic Controls |10 a, 10 b| ou o valor apresentado por Gutknecht |14| que indica para uma solução de concentração 10^{-3} M o intervalo de 3,5 a 9 unidades de pH para a extensão do patamar operacional. Neste caso, além de se apresentar um limite superior muito elevado, apresentam-se resultados que indicam que, para valores de pH inferiores a 3,5 unidades, o potencial do eléctrodo se desvia para potenciais positivos com a diminuição do pH, o que constitui um resultado estranho. Efectivamente, traduzindo-se a interferência a pH baixo numa solubilização da membrana, esta deveria originar um aumento de concentração do anião brometo à superfície da membrana e, logicamente, um decréscimo de potencial, tal como se observa com os eléctrodos com suporte de resina condutora.

Os resultados apresentados evidenciam a diferença de comportamento que se observa entre este tipo de eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo e os eléctrodos selec

tivos convencionais sensíveis às mesmas espécies em que se usam sais de prata como sensores (por exemplo |1|): os eléctrodos com sensores de sais de mercúrio, podem ser utilizados em soluções mais ácidas, sendo contudo bastante limitado o seu uso em soluções alcalinas.

3.4 - INTERFERÊNCIAS

Tal como sucede com todos os eléctrodos de membrana cristalina, os iões que podem formar sais insolúveis com algum dos componentes da membrana são interferentes potenciais. No caso dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo, os aniões sulfureto, cianeto, tiocianato e os outros halogenetos, caem nesta situação. O traçado dos diagramas de Reilley evidenciou, porém, que os eléctrodos construídos podem efectuar determinações em soluções bastante ácidas (pH ajustado a cerca de 3 unidades), o que, por si só, exclui os problemas ligados à interferência dos aniões sulfureto e cianeto, já que, nestas condições, estas são eliminadas.

Não sendo as interferências dos aniões sulfureto e cianeto de recear, foram objecto de estudo mais detalhado as interferências dos aniões brometo, tiocianato e iodeto, nos eléctrodos sensíveis a cloreto, e as interferências dos aniões cloreto, tiocianato e iodeto, nos eléctrodos sensíveis a brometo.

Os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos, obtidos experimentalmente pelo método das soluções misturadas (fig. 3.4.1 e 3.4.2) são apresentados nas Tabelas 3.4.1 e 3.4.2. Nestas tabelas também se indicam para efeitos de comparação os valores previsíveis teoricamente para os referidos coeficientes, calculados de forma semelhante à apresentada anteriormente para o caso da interferência de hidróxido, a partir dos produtos de solubilidade dos halogenetos e do tiocianato de dimercúrio(I), relevantes em cada caso, bem como alguns valores que foi possível recolher da literatura, obtidos para outros eléctrodos selectivos que usam o mesmo tipo de sensores.

Os resultados experimentais apresentados nas Tabelas 3.4.1 e 3.4.2, respectivamente para os eléctrodos sensí-

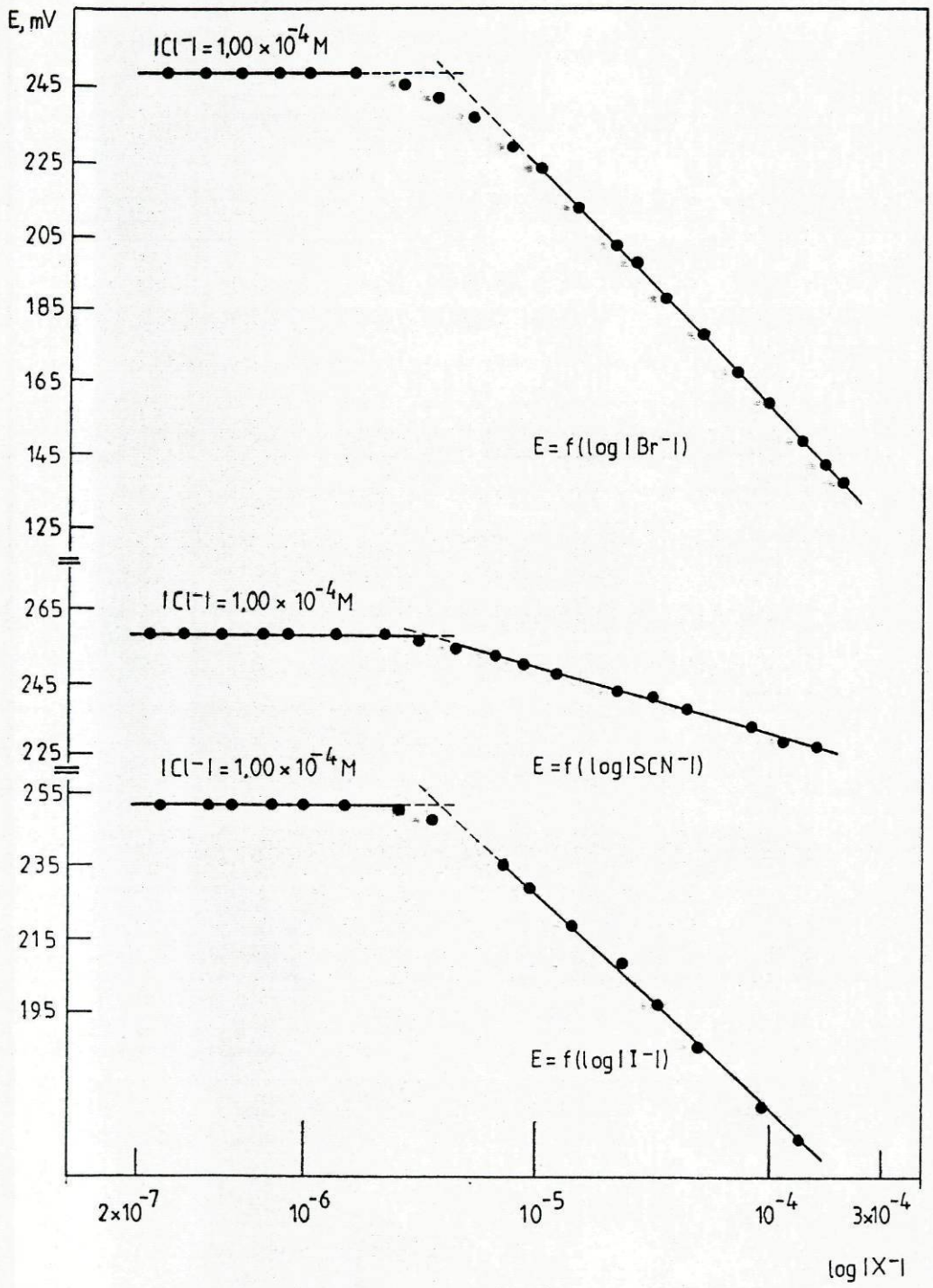


Fig. 3.4.1 - Determinação das interferências dos aniões brometo, tiocianato e iodeto no eléctrodo sensível a anião cloreto da marca Graphic Controls, ref. PHI 91100, efectuada pelo método das soluções misturadas (I=0,1M ajustada com KNO_3)

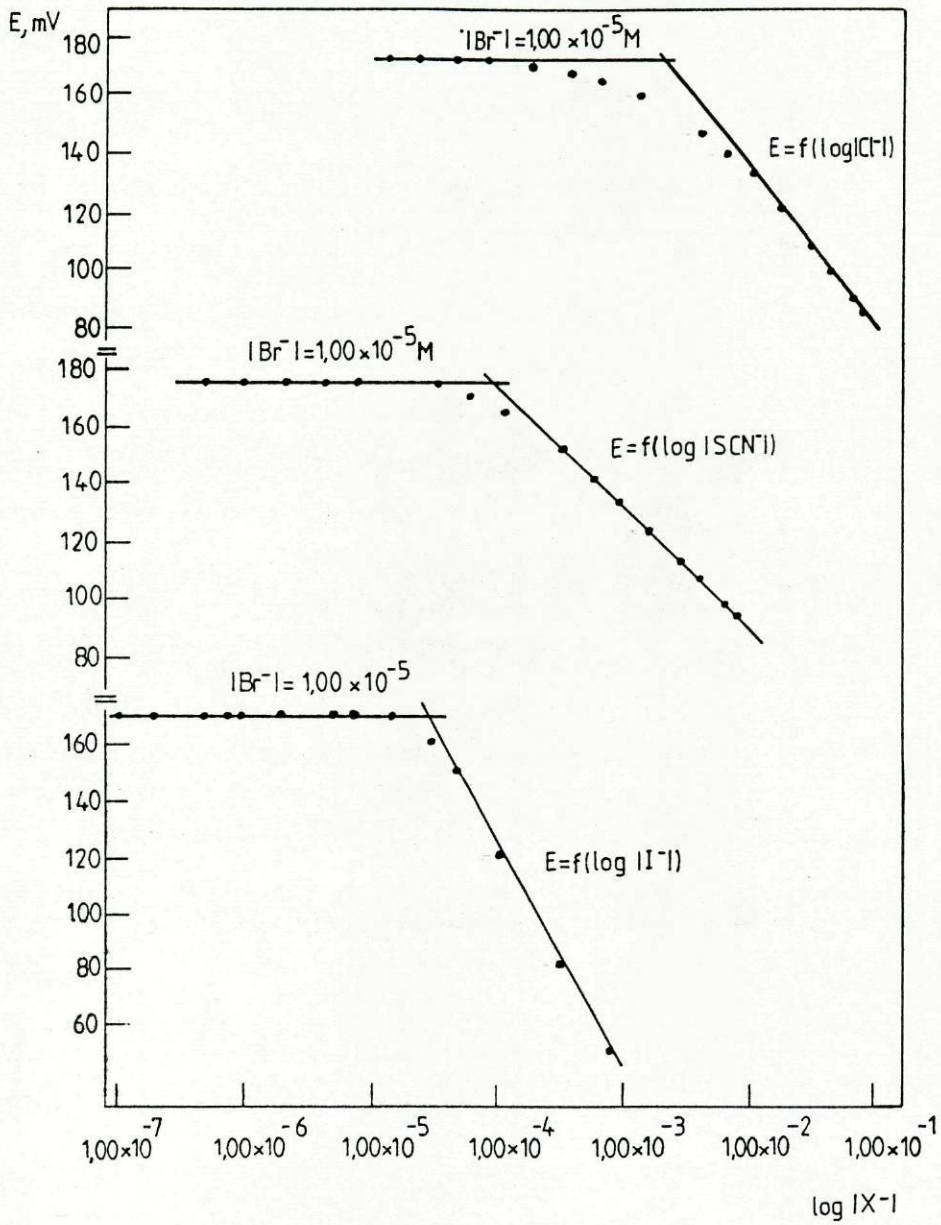


Fig. 3.4.2- Determinação das interferências dos aniões cloreto, tiocianato e iodeto no eléctrodo sensível a anião brometo com suporte de resina condutora, efectuada pelo método das soluções misturadas sem efectuar ajuste de força iónica

TABELA 3.4.1

Valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos $K^{POT}_{Cl,X}$ para os eléctrodos ensaiados e outros eléctrodos com sensor preparado com uma mistura de Hg_2Cl_2/HgS

					Literatura	
	Resina Condutora[a]		Graphic Controls[b]	Calculado[c]	Manual[10a,b]	[4]	[7]
X	10^{-3}M	10^{-4}M					
SCN^-	70±12	7±1	≈2,5x10	4x10	-	2	-
Br^-	70±11	43±6	≈2,5x10	$2x10^4$	$6x10^2$	$6,3x10^2$	$\approx 10^2$
I^-	30±9	5±1	≈2,5x10	$3x10^{10}$	$3x10^3$	$3,2x10^3$	≈10

a) Valor médio de seis determinações com três eléctrodos às concentrações indicadas

b) Valor médio de três determinações

c) Valor calculado $K^{POT}_{Cl,X} = K_{so}(Hg_2Cl_2)/K_{so}(Hg_2X_2)$, usando os valores de Lurie [16]

$K_{so}(Hg_2Cl_2) = 1,3 \times 10^{-18}\ M^3$; $K_{so}(Hg_2Br_2) = 5,8 \times 10^{-23} M^3$;

$K_{so}(Hg_2I_2) = 4,5 \times 10^{-29}\ M^3$; $K_{so}(Hg_2(SCN)_2) = 3,0 \times 10^{-20} M^3$;

TABELA 3.4.2

Valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos $K^{POT}_{Br,X}$ para os eléctrodos ensaiados e outros eléctrodos com sensor preparado com uma mistura de Hg_2Cl_2 / HgS

				Literatura		
	Resina Condutora[a]	Graphic Controls[b]	Calculado[c]	Manual[13]	[14]	[5]
X						
Cl^-	$7,5 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-4}$	4×10^{-5}	10^{-4}	$9,1 \times 10^{-3}$	10^{-4}
SCN^-	$1,2 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	10^{-2}	$7,1 \times 10^{-2}$	10^{-2}
I^-	$5 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	1×10^{-6}	10^{-4}	2×10^{3}	10^{6}

a) Valor médio de seis determinações com quatro eléctrodos

b) Valor médio de três determinações

c) Valor calculado $K^{POT}_{Br,X} = K_{so}(Hg_2Br_2)/K_{so}(Hg_2X_2)$, usando os valores de Lurie [16]

$K_{so}(Hg_2Cl_2) = 1,3 \times 10^{-18}\ M^3$; $K_{so}(Hg_2Br_2) = 5,8 \times 10^{-23}\ M^3$;

$K_{so}(Hg_2I_2) = 4,5 \times 10^{-29}\ M^3$; $K_{so}(Hg_2(SCN)_2) = 3,0 \times 10^{-20}\ M^3$;

veis aos aniões cloreto e brometo, revelam a característica comum de, nos casos em que o produto de solubilidade do sal do anião interferente com o catião dimercúrio(I) é menor que o do halogeneto presente na membrana, os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos serem nitidamente inferiores aos previstos teoricamente.

As diferenças entre os valores teóricos dos coeficientes de selectividade potenciométrico e os valores obtidos experimentalmente, resultam de, teoricamente, se supor que o efeito de uma interferência aniónica para este tipo de eléctrodo é originada pela formação de uma espécie insóluvel com o catião dimercúrio(I), segundo:

$$Hg_2X_2(s) + 2Y^-(sol.) \rightleftarrows Hg_2Y_2(s) + 2X^-(sol.) \quad |3.4.1|$$

A formação abundante de Hg_2Y_2 à superfície da membrana pode ocorrer quando o produto de solubilidade da espécie interferente com o catião dimercúrio(I) for menor que o do sal presente na membrana ou quando a concentração de Y^- for muito elevada. Assim, a teoria prevê que, quando um eléctrodo é mergulhado numa solução que contém um interferente forte, a superfície da membrana fique completamente coberta com o seu sal de dimercúrio(I) e, a partir de uma determinada concentração de interferente, o eléctrodo passe a responder nernstianamente ao anião interferente. Para uma interferência ocorrer de acordo com as previsões teóricas, seria, portanto, necessário que toda a superfície do eléctrodo fosse completamente recoberta pelo halogeneto da espécie interferente, o que não ocorre nem nas condições normais de utilização, nem nas condições experimentais utilizadas neste trabalho para as determinações dos coeficientes de selectividade potenciométricos; estes factos foram confirmados pela inspecção da superfície da membrana no fim das experiências, na qual era macroscopicamente nítido que a superfície da membrana não se encontrava completamente recoberta; por outro lado os resultados

das figuras 3.4.1 e 3.4.2 evidenciam, pelas diferentes inclinações das rectas de resposta aos diversos aniões interferentes, que os eléctrodos não respondem nernstianamente à estas espécies.

Estes factos são suportados por observações de Goosen |23|, num estudo efectuado para a interferência do anião iodeto no eléctrodo sensível a cloreto da marca Philips IS 550 Cℓ, o qual observou que, quando este era colocado em contacto com uma solução pouco concentrada do ião interferente, não apresentava a superfície da membrana inteiramente coberta por cristais de iodeto de prata(I) ficando parte em contacto com a solução. Contudo, quando o eléctrodo era mergulhado em soluções muito concentradas de anião iodeto, Goosen |23| observou a formação de uma camada contínua de pequenos cristais, e o eléctrodo passou a reponder instável e irregularmente às variações de cloreto.

Observam-se, também, grandes discrepâncias de valores entre os resultados obtidos por diversos autores, porque existe uma influência apreciável das condições experimentais nos valores dos coeficientes de selectividade. Designadamente, as determinações podem ser efectuadas pelo método das soluções separadas ou pelo método das soluções misturadas, fixando a concentração do ião principal ou a concentração do ião interferente, e, em qualquer destas situações, os valores das respectivas concentrações podem ser diversos; estes aspectos têm imensa influência na extensão da formação do sal de dimercúrio(I) do anião interferente à superfície da membrana. Outros pormenores experimentais, como a velocidade de agitação, o critério usado durante os ensaios para a estabilidade dos potenciais antes de efectuar uma leitura, ou a forma de condicionamento e tratamento dos eléctrodos entre ensaios, poderão também afectar os valores determinados experimentalmente para os coeficientes de selectividade potenciométricos.

O conjunto de resultados contidos nas Tabelas 3.4.1

e 3.4.2 revela um acordo razoável entre os valores dos coeficientes de selectividade potenciométrico para os eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo de resina condutora e da marca Graphic Controls obtidos neste trabalho em determinações independentes, mas usando as mesmas condições experimentais. A comparação destes valores com os referidos na literatura para outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor, mostra, porém algumas discrepâncias.

Os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos do eléctrodo sensível ao anião cloreto com sais de mercúrio como sensores, além de apresentarem desvios dos valores previstos teoricamente (e que também foram detectados, em menor extensão, nos eléctrodos que usam sais de prata como sensores |1|) apresentam a particularidade adicional de nem sequer seguirem a ordem de grandeza prevista pelos valores dos produtos de solibilidade das diversas espécies interferentes.

Para os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto com suporte de resina condutora, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos referentes aos aniões tiocianato e brometo são superiores aos obtidos para o anião iodeto, enquanto que os valores, também determinados por nós, para os eléctrodos da marca Graphic Controls são todos da mesma ordem de grandeza. O facto de não se seguir a ordem prevista pelos produtos de solubilidade é uma situação ímpar para eléctrodos de membrana cristalina; esta anomalia está de acordo com os resultados obtidos anteriormente por Tacussel |7|, para o eléctrodo construído por ele com o mesmo sensor, em que a interferência de iodeto se apresentava 10 vezes inferior à de brometo (não foi feito estudo da interferência do anião tiocianato). Este autor sugeriu que o facto pode ser devido à velocidade de reacção de deslocamento do anião cloreto do sensor pelo interferente ser maior no caso deste ser o anião brometo que no caso de ser o anião iodeto.

Realmente, este tipo de fenómenos pode ser controlado por parâmetros cinéticos os quais podem desempenhar um papel determinante no valor obtido para os coeficientes de selectividade potenciométricos deve, aqui, sublinhar-se, outra vez, que também o critério de estabilidade utilizado por cada autor pode influenciar decisivamente os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos.

Para o caso dos eléctrodos sensíveis ao anião brometo, não é tão nítido o afastamento do comportamento teórico como no caso dos eléctrodos sensíveis a cloreto, nomeadamente no que diz respeito à ordem relativa obtida para os valores experimentais dos coeficientes de selectividade potenciométricos. Estes escalonam-se segundo a ordem que seria de prever tendo em conta os valores dos produtos de solubilidade dos respectivos halogenetos de dimercúrio(I), sendo os valores obtidos para as interferências fracas de cloreto e tiocianato ligeiramente superiores aos previstos teoricamente, mas bastante concordantes com os referidos na literatura para outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor, mesmo tendo em conta as limitações das comparações de resultados obtidos em condições experimentais diferentes. A única discrepância a assinalar diz respeito ao resultado apresentado no manual de instruções dos eléctrodos da marca Graphic Controls, em que é indicado para valor do coeficiente de selectividade potenciométrico relativamente ao anião iodeto um valor inferior ao do tiocianato; este valor é, porém suspeito, tendo em conta os resultados obtidos no presente trabalho e todos os outros que são referidos na Tabela 3.4.2, sendo de admitir que se trata de um erro tipográfico.

Por fim, é de destacar que os aspectos cinéticos dos processos de permuta que ocorrem nas membranas, referidos por Tacussel |7|, podem estar na origem, pelo menos parcialmente, da discrepância dos resultados obtidos para eléctrodos cujas membranas tinham sido construídas por processos diferentes, de que resultam diferentes graus de agregação das partículas do sensor.

3.5 - RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS A CATIÃO DIMERCÚRIO(I)

Uma vez que os eléctrodos construídos utilizam como sensor uma mistura do respectivo halogeneto de dimercúrio(I) com sulfureto de mercúrio(II), são sensíveis a catião dimercúrio(I), tendo-se, por isso estudado a sua resposta a este catião (exceptuou-se o eléctrodo sensível a brometo da marca Graphic Controls, que já não se encontrava em condições de funcionamento quando se efectuaram estas determinações). Nas Tabelas 3.5.1 e 3.5.2 apresentam-se os resultados obtidos em calibrações em resposta a catião dimercúrio(I), com suporte de resina condutora dos eléctrodos sensíveis a anião cloreto e anião brometo, respectivamente. As determinações tiveram como objectivo caracterizar o modo de funcionamento dos eléctrodos e efectuar comparações com previsões teóricas e não a avaliação do comportamento dos eléctrodos como sensores do catião dimercúrio(I). Contudo, o estudo sumário efectuado permite concluir que os eléctrodos construídos apresentavam uma estabilidade razoável de potenciais ao longo do período de tempo em que foram avaliados e uma boa reprodutibilidade entre as várias unidades. No caso dos eléctrodos sensíveis ao anião brometo, únicos ensaiados nestas condições, a estabilidade de potenciais num intervalo de algumas horas, avaliada a partir dos resultados obtidos em duas calibrações, não é suficientemente boa para o eléctrodo poder ser usado sem restrições como sensor de catião dimercúrio(I), pois verificam-se frequentemente diferenças de alguns milivolts nas respostas duma mesma unidade entre duas determinações.

Os valores obtidos para os declives dos eléctrodos selectivos para cloreto e brometo referentes à resposta dos eléctrodos ao catião dimercúrio(I), são próximos dos teoricamente previsíveis (29 mV/decada), embora ligeiramente mais altos que estes para todos os casos, particularmente para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto.

TABELA 3.5.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião dimercúrio(I) dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a anião cloreto[a]

	Resina Condutora							
	Unidade A'				Unidade B'			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
0	32,2	564,4	0,9991	467,9	32,2	565,2	0,9992	468,5
4	31,5	559,3	6	464,8	31,8	560,7	4	465,2
5	30,2	561,9	8	471,2	30,5	563,5	8	471,9
6	32,8	566,6	8	468,2	32,6	567,0	8	469,1
média e desvio padrão	32±1	563±3		468±3	31,8±0,9	564±3		469±3

TABELA 3.5.1 (continuação)

Tempo (dias)	Resina Condutora — Unidade C' — Calibração s	E^{0} b,c	R^{d}	$E^{b,e}$ 10^{-4}
0	33,0	567,1	0,9990	468,3
4	32,1	561,4	2	465,0
5	31,3	565,2	8	471,4
6	33,4	568,7	7	468,5
média e desvio padrão	32,5±0,9	566±3		468±3

a) Ensaios em soluções de força iónica I=0,1M em KNO_3 e pH=2(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^{0} não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Cl^{-}| = 1,00 \times 10^{-3}$M lido da calibração

TABELA 3.5.2

Avaliação da variação no tempo das caracteristicas de resposta a catião dimercúrio(I) dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a anião brometo[a]

	Resina Condutora							
	Unidade A'				Unidade B'			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
0	30,6	537,7	0,9999	446,0	30,6	537,7	0,9999	445,8
4	32,1	543,9	0	447,6	31,6	542,1	0	447,1
4	30,9	538,9	2	446,1	31,0	538,3	84	445,3
7	31,5	541,8	2	447,3	31,6	541,7	2	447,1
7	30,4	536,5	4	445,2	30,7	536,9	3	444,7
9	28,9	536,1	6	449,3	29,9	540,1	5	450,2
9	30,1	539,2	7	449,0	29,6	537,6	6	448,9
15	31,5	544,8	9	450,3	31,2	543,7	9	450,0
15	31,6	545,8	9	450,9	31,7	545,9	9	450,9
22	30,3	541,1	9	450,1	30,7	541,8	8	449,8
22	31,5	545,0	9	450,6	31,6	544,8	9	450,1
média e desvio padrão	30,8±9	541±4		448±2	30,9±0,7	541±3		448±2

TABELA 3.5.2

(continuação)

	Resina Condutora							
	Unidade C'				Unidade D'			
Tempo	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}	Calibração			$E^{b,e}$ 10^{-3}
(dias)	s	$E^{0\,b,c}$	R^d		s	$E^{0\,b,c}$	R^d	
0	30,5	536,9	0,9999	445,3	30,0	535,6	0,9999	445,5
4	31,6	542,0	0	447,1	31,4	541,5	0	447,3
4	31,2	539,2	0	445,6	30,6	537,8	0	446,1
7	31,5	541,4	1	447,0	31,2	540,9	3	447,1
7	30,7	536,3	1	444,3	30,3	536,0	3	445,0
9	29,4	538,4	5	450,2	29,5	539,3	2	450,8
9	30,0	540,4	6	450,4	29,9	539,6	1	449,8
15	31,2	544,2	9	450,2	31,2	543,2	9	449,7
15	31,0	543,8	9	450,7	31,3	544,1	9	450,4
22	30,4	541,2	8	450,1	30,5	541,3	8	449,9
22	31,1	543,8	9	450,4	31,7	545,4	9	450,3
média e desvio padrão	30,8±0,7	540±3		448±2	30,6±0,7	540±3		448±2

a) Ensaios em soluções de força iónica I=o,1M em KNO_3 e pH=2(HNO_3)

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado

c) Os valores de E^0 não foram corrigidos para força iónica nula

d) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

e) Valor correspondente a $|Br^-| = 1,00 \times 10^{-3}$M lido da calibração

Os valores indicados na Tabela 3.5.3 para o potencial normal dos eléctrodos são a média pesada dos valores obtidos a partir de várias curvas de calibração, corrigida pela adição de + 242 mV, para referir os valores do potencial ao eléctrodo normal de hidrogénio, e de + 13 mV, para referir os valores a força iónica nula. Este último valor foi calculado como anteriormente, usando o valor $f_{Hg^{2+}} = 0,355$ para $I = 0,1$ M |16|.

O valor do potencial normal obtido para os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a anião cloreto, quando a responderem a catião dimercúrio(I), + 819 mV, é ligeiramente superior ao valor de + 792 mV |16|, que é o potencial normal do par $Hg_2^{2+}(aq)/Hg(\ell)$, enquanto que o valor obtido para os eléctrodos sensíveis a brometo, +795 mV, é muito próximo deste.

Estes valores dos potenciais normais correspondentes à resposta dos eléctrodos a catião dimercúrio(I), determinados experimentalmente, conjuntamente com os valores referidos anteriormente (3.1.4) para os potenciais normais referentes à resposta dos eléctrodos ao respectivo ião principal, permitiriam calcular (usando os valores teóricos para o declive), os produtos de solubilidade dos halogenetos de dimercúrio(I). Para o cloreto de dimercúrio(I) obteve-se o valor $K_{so}(Hg_2C\ell_2) = 7,9 \times 10^{-19}$ M^3 e para o brometo de dimercúrio(I) o valor $K_{so}(Hg_2Br_2) = 1,9 \times 10^{-22}$ M^3; e para o brometo de dimercúrio(I) o valor $K_{so}(Hg_2Br_2) = 1,9 \times 10^{-22}$ M^3; estes valores estão um bom acordo com os tabelados |16| que são, respectivamente, $K_{so}(Hg_2C\ell_2) = 1,3 \times 10^{-18}$ M^3 e $K_{so}(Hg_2Br_2) = 5,8 \times 10^{-23}$ M^3.

Estes resultados, bem como os valores de potenciais normais dos eléctrodos quando respondem a catião dimercúrio(I) ou ao respectivo halogeneto (ver 3.1.4), sugerem que estes eléctrodos funcionam como eléctrodos de segunda espécie de halogeneto de dimercúrio(I)/mercúrio. Este facto, tra

TABELA 3.5.3.

Parâmetros da calibração para os eléctrodos estudados

Eléctrodo	Declive	Potencial normal
Cloreto (resina condutora)[a]	32,0±0,5	819±2
Graphic Controls PHI 91100[b]	≈30	813
Brometo (resina condutora)[c]	30,7±0,4	795±3

a) Média pesada de quatro determinações com cada um de três eléctrodos (tabela 3.5.1)

b) Valor médio de duas determinações com cada um de dois eléctrodos

c) Média pesada de onze determinações com cada um de quatro eléctrodos (tabela 3.5.2)

tando-se de um eléctrodo de membrana cristalina, pressupõe, segundo a teoria desenvolvida por Koebel |24| e Buck |25|, a existência de uma actividade unitária para o mercúrio na membrana.

Este elemento pode formar-se a partir da dismutação

$$Hg_2X_2(s) + S^{2-}(sol.) \rightleftarrows Hg(\ell) + HgS(s) + 2X^-(sol.) \qquad (3.5.1)$$

cuja constante de equilíbrio, K, pode ser calculada a partir dos valores dos produtos de solubilidade do sensor sólido presente na membrana e do valor da constante de dismutação (K_{dis}):

$$Hg_2^{2+}(sol.) \rightleftarrows Hg(\ell) + Hg^{2+}(sol.) \qquad (3.5.2)$$

$$K_{dis} = |Hg^{2+}|/|Hg_2^{2+}| \qquad (3.5.3)$$

O valor desta constante K_{dis} pode ser calculado a partir dos potenciais normais |22|

$$E^o\ (Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,907\ V$$

e

$$E^o(Hg_2^{2+}/Hg^o) = 0,792\ V,$$

obtendo-se $K_{dis} = 10^{-1,95}$. Assim, a constante de equilíbrio correspondente à equação (3.5.1) é:

$$K = |X^-|^2/|S^{2-}| = K_{dis} \times K_{so}(Hg_2X_2)/K_{so}(HgS) \qquad (3.5.4)$$

Usando os valores

$$K_{so}(Hg_2C\ell_2) = 1,3 \times 10^{-8}\ M^3;$$

$$K_{so}(Hg_2Br_2) = 5,8 \times 10^{-23}\ M^3$$

e

$$K_{so}(HgS,\ negro) = 1,6 \times 10^{-52}\ M^2$$

obtem-se, para o caso do eléctrodo sensível a cloreto $K \sim 10^{32}$ e para o caso do eléctrodo sensível a brometo 4×10^{27}. Em qualquer dos casos, o valor obtido para a constante do equilíbrio representado pela equação (3.5.1) é tão elevado que é legítimo concluir que, mesmo para valores elevados da concentração do halogeneto em solução, a reacção ocorre à custa do sulfureto proveniente da solubilidade intrínseca do sulfureto de mercúrio(II) da membrana.

No caso do eléctrodo ser posto em contacto com uma solução de catião dimercúrio(I), o aparecimento de mercúrio à superfície da membrana também pode provir da reacção representada pela equação:

$$Hg_2^{2+}(sol.) + S^{2-}(sol.) \rightleftarrows Hg(\ell) + HgS(s) \qquad (3.5.5)$$

Esta reacção tem tendência para ocorrer também extensamente, uma vez que a constante de equilíbrio respectiva

$$K' = 1/|Hg_2^{2+}| \times |S^{2-}| = K_{dis}/K_{so}(HgS) \qquad (3.5.6)$$

é muito elevada; usando os valores já indicados para as constantes de equilíbrio em jogo, obtem-se o valor $K' = 50\ M^{-2}$, que permite concluir que o aparecimento de mercúrio metálico na membrana pode também ser devido a esta reacção.

A facilidade com que ocorre a dismutação do catião dimercúrio(I) pode ser a responsável por a utilização destes eléctrodos ser muito mais sujeita a dificuldades do que se observa com os eléctrodos sensíveis a halogeneto que usam sais de prata como sensores. Este facto não parece ter sido encarado em estudos anteriores das características de funcionamen

to de eléctrodos com sensores com sais de mercúrio; só Hulanicki |9|, em face dos resultados obtidos com um eléctrodo sensível a brometo por ele construído, também admitiu que as respectivas características sugeriam a ocorrência de actividade unitária de mercúrio na membrana, referindo até ser detectável visualmente a ocorrência da libertação de mercúrio líquido durante a prensagem do sensor, constituido por brometo de dimercúrio(I) misturado com sulfureto de mercúrio(II) e sulfureto de prata(I).

A ocorrência da dismutação do halogento de dimercúrio(I) justifica alguns aspectos típicos do funcionamento destes eléctrodos que não se observam nos eléctrodos sensíveis às mesmas espécies com sensores constituidos por sais de prata(I), designadamente o facto de serem necessários cerca de 2 dias de condicionamento dos eléctrodos em água, após a construção, até a sua resposta ser aceitável e de os eléctrodos terem de ser imersos em água entre ensaios para garantir o seu bom funcionamento.

Efectivamente, este condicionamento pode ser justificado pela necessidade de retirar o anião halogeneto formado segundo (3.5.1) da membrana.

3.6 - DURABILIDADE DOS ELÉCTRODOS

Os eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis aos aniões cloreto e brometo com sensores de sais de mercúrio foram construídos exactamente pelo mesmo processo usado com os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II), pelo que se lhes aplica tudo o que a propósito destes foi dito na Primeira Parte, relativamente à dependência do tempo de vida dos eléctrodos da espessura da membrana sensora e da frequência com que era necessário efectuar o seu polimento.

Verificou-se que a durabilidade dos eléctrodos com suporte de resina condutora é bastante superior à dos eléctrodos da marca Graphic Controls ensaiados ao longo deste trabalho, embora a membrana destes eléctrodos comerciais seja mais dura, por se tratar de uma membrana prensada, provavelmente, a pressões extremamente elevadas. Efectivamente, os eléctrodos da marca Graphic Controls, apresentaram com frequência períodos de mau funcionamento (ver 3.1.1), que só eram ultrapassados quando as membranas eram submetidas a polimento enérgico seguido de condicionamento. Este procedimento aplicado repetidamente traduziu-se num consumo continuado da membrana, com diminuição da sua espessura e, consequentemente, da sua consistência, e originou o aparecimento de pequenas fendas que não eram eliminàveis nem com polimentos profundos, nem mesmo usando os materiais mais abrasivos fornecidos pelo fabricante conjuntamente com os eléctrodos, os quais se destinavam expressamente a ser utilizados quando estes, apresentassem graves deficiências de funcionamento.

Este comportamento foi mais evidente na unidade do eléctrodo da marca Graphic Controls sensível a cloreto que foi seleccionada para as experiências que afectavam mais profundamente a membrana, nomeadamente as de determinação dos coe-

ficientes de selectividade potenciométricos relativamente a outros halogenetos, em que, após cada experiência, o eléctrodo necessitava de ser fortemente polido.

O eléctrodo sensível a anião brometo da marca Graphic Controls sempre apresentou inúmeras falhas de funcionamento, e foi, por isso, também sujeito a inúmeros polimentos, do que resultou um tempo de vida curto.

A maior durabilidade dos eléctrodos construídos por nós deve-se ao facto das suas membranas não necessitarem de serem polidas com muita frequência, contrariamente ao que se observou para os eléctrodos comerciais, podendo-se esperar que, em condições normais de funcionamento, o tempo de vida dos eléctrodos com suporte de resina condutora seja de 2 ou 3 anos. Como exemplo, poderemos indicar que alguns eléctrodos deste tipo sensíveis a anião cloreto, em utilização num laboratório que os usa correntemente em operações analíticas de controle, se encontravam ainda em condições de funcionamento após dois anos de uso e que o eléctrodo sensível a anião brometo com que se efectuou o traçado da curva de tempos de resposta apresentada na fig. 3.2.2, fora construído há mais de 3 anos.

Não se deve, contudo, perder de vista que a durabilidade dos eléctrodos com suporte de resina condutora não é uma característica muito importante, dada a facilidade e rapidez com que os eléctrodos podem ser recuperados, reutilizando grande parte do material usado, designadamente todo o corpo, ligações eléctricas e parte do suporte de resina condutora.

4 - CONCLUSÕES

O estudo das características de funcionamento dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo com sais de mercúrio como sensores, efectuado em paralelo com o dos eléctrodos sensíveis aos mesmos iões da marca Graphic Controls ref. PHI 91100 e PHI 91300, respectivamente, revelou que aqueles apresentavam na generalidade melhores características de funcionamento que estes eléctrodos comerciais.

A reprodutibilidade de resposta ao respectivo halogeneto entre diversas unidades dos eléctrodos com suporte de resina condutora sensíveis a cloreto e a brometo é bastante boa, tendo sido, na grande maioria dos casos, inferior a 5 mV durante o período em que o estudo foi efectuado; é, aliás, semelhante à anteriormente observada para os eléctrodos sensíveis a halogenetos construídos pelo mesmo processo mas com sais de prata como sensores |1|.

A estabilidade dos eléctrodos construídos, durante o período em que foram estudados, foi boa, tendo-se verificado que ao longo de um dia, o potencial dos eléctrodos correspondente a uma determinada concentração do respectivo ião

principal, não varia geralmente mais de 1 mV, embora, algumas vezes, para o eléctrodo sensível a brometo, se tivessem detectado maiores diferenças. Para qualquer um dos eléctrodos, a estabilidade é melhor que a observada para os respectivos eléctrodos da marca Graphic Controls e é semelhante à anteriormente observada para os respectivos eléctrodos com suporte de resina condutora com sensores de sais de prata |1|.

Estas características dos eléctrodos construídos permitem prever a sua utilização em determinações do ião principal por potenciometria directa, nomeadamente o eléctrodo sensível a cloreto na determinação deste anião em águas de baixo teor nele |2, 3, 28, 26, 27|.

É de sublinhar que os resultados da avaliação dos eléctrodos da marca Graphic Controls não os recomendam para serem utilizados em medições por potenciometria directa.

A maior sensibilidade destes eléctrodos, principalmente dos eléctrodos sensíveis ao anião cloreto, constitui a sua grande vantagem relativamente aos eléctrodos sensíveis às mesmas espécies que usam sais de prata como sensores.

É contudo de sublinhar que a utilização dos eléctrodos com sais de mercúrio em soluções muito diluídas dos respectivos iões principais se deve revestir de algumas precauções, pois os eléctrodos apresentam uma certa histerese de potenciais, mais nítida nos eléctrodos sensíveis a cloreto e entre estes nos da marca Graphic Controls e que é particularmente siginificativa depois dos eléctrodos terem sido usados em soluções muito concentradas.

Os eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo são também sensíveis às variações de concentração do catião dimercúrio(I), apresentando um comportamento nernstiano. A estabilidade dos potenciais avaliada para os eléctrodos de brometo a partir de curvas de calibração traçadas com um intervalo de algumas horas é inferior à que os eléctrodos apre

sentam quando utilizados como sensores do ião principal.

Os declives das curvas de calibração são próximos dos teóricos, sendo, em valor absoluto, ligeiramente inferiores no caso dos eléctrodos actuarem como sensores dos aniões cloreto e brometo e um pouco superiores quando respondem a catião dimercúrio(I).

Os valores dos potenciais normais referentes às respostas dos eléctrodos a anião cloreto e brometo, bem como a catião dimercúrio(I), são próximos dos valores tabelados para os sistemas óxido-redutores $Hg_2C\ell_2(s)/Hg(\ell)$ e $Hg_2Br_2(s)/Hg(\ell)$ respectivamente. Estes resultados evidenciam que os eléctrodos construídos funcionam como eléctrodos de segunda espécie de halogeneto de dimercúrio(I)/mercúrio, o que, tratando-se de eléctrodos de membrana cristalina, pressupõe, actividade unitária de mercúrio na membrana.

Os eléctrodos apresentam boas características dinâmicas de resposta, fornecendo potenciais estáveis em menos de 1 minuto, quando a concentração da solução em que estão imersos duplica ou triplica; a velocidade de resposta é, contudo, menor quando o eléctrodo efectua determinações em soluções de concentração próximas do limite inferior de resposta linear.

A extensão do patamar operacional dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo com sais de mercúrio como sensores, é para uma mesma concentração do ião principal, genericamente menor que a dos correspondentes eléctrodos com sais de prata como sensores, sendo contudo de evidenciar que os eléctrodos com sais de mercúrio podem efectuar determinações em soluções mais ácidas, o que conjuntamente com a sua maior sensibilidade, constitui as características de funcionamento mais relevantes e que podem, em circunstâncias concretas, aconselhar a utilização destes eléctrodos como alternativa aos que usam sais de prata como sensores.

A extensão das interferências dos aniões brometo, tiocianato e iodeto nos eléctrodos sensíveis a anião cloreto é muito menor que a prevista teoricamente a partir dos valores dos produtos de solubilidade dos halogenetos de dimercúrio(I); este comportamento é semelhante ao observado para o eléctrodo em que o sensor é uma mistura de cloreto de prata e sulfureto de prata |1|, mas tem a particularidade dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos não seguirem a ordem prevista a partir dos produtos de solubilidade.

Relativamente ao eléctrodo sensível a brometo, é de assinalar que o coeficiente de selectividade potenciométrico referente ao anião iodeto é muito menor que o previsto teoricamente, o que, conjuntamente com os resultados obtidos para os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto, permite concluir que estes eléctrodos apresentam valores de coeficientes de selectividade potenciométricos menores que os previstos teoricamente sempre que o interferente forma com o catião dimercúrio(I) uma espécie mais insolúvel que o halogeneto presente na membrana; a este respeito estes eléctrodos apresentam também um comportamento semelhante ao dos eléctrodos sensíveis às mesmas espécies com sais de prata como sensores |1|.

Em conclusão o processo de construção desenvolvido, quando utilizado na construção de eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto e brometo com sais de mercúrio como sensores, apresenta genericamente as mesmas vantagens que foram referidas anteriormente para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II).

Neste caso, o presente processo de construção é ainda mais aliciante pois, por um lado, constitui uma alternativa simples à construção de eléctrodos com membranas preparadas por prensagem de sais de mercúrio, que requerem meios mais sofisticados (por exemplo, |6|) que as membranas formadas por prensagem de sais de prata e, por outro lado, evita o recur-

so ao processo de preparação proposto por Midgley |2| que consiste na sensibilização do Selectrode de Ruzicka por sais de mercúrio que tem algumas devantagens. Finalmente é de realçar que, além das vantagens de simplicidade da construção referidas, o processo desenvolvido permite preparar eléctrodos de melhor qualidade que os de membrana prensada, a avaliar pelos resultados obtidos neste trabalho comparativamente com os eléctrodos da marca Graphic Controls.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim., 21**, 153 (1979)

[2] G.B. Marshall e D. Midgley, **Analyst, 103**, 438 (1978)

[3] G.B. Marshall e D. Midgley, **Analyst, 104**, 55 (1979)

[4] J.F. Lechner e I. Sekerka, **J. Electroanal. Chem., 57**, 317 (1974)

[5] I. Sekerka e J.F. Lechner, **J. Electroanal. Chem., 69**, 339 (1976)

[6] P.L. Bailey, J. Wilson, S. Karpel e M. Riley, em E.Pungor (ed.), **Conference on Ion Selective Electrodes**, Budapest (1977)

[7] J. Tacussel e J.J. Pombom, em E.Pungor (ed.), **Conference on Ion Selective Electrodes**, Budapest (1977)

[8] P.K.C. Tseng e W.F. Gutknecht, **Anal. Chem., 48**, 1996 (1976)

[9] A. Hulanicki, R. Lewandowski e A. Lewenstam, **Anal. Chim. Acta, 110**, 197 (1979)

[10a,b] Graphic Controls, **Ultra-Sensitive Solid State Chloride Electrode PHI 91100**, (Instruction Manual)

[11] **Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications**, 5ª Edição, American Chemical Society, Washington (1974)

[12] J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim., 21**, 15 (1979)

[13] J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim., 24**, 61 (1982)

[14] P.K.C. Tseng e W.F. Gutknecht, **Anal. Lett, 9**, 795 (1976)

[15] Graphic Controls, **Ultra-Sensitive Solid State Bromide Electrode PHI 91100**, (Instruction Manual)

[16] J. Lurie, **Handbook of Analytical Chemistry**, Mir Publishers, Moscovo, (1975)

[17] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Comission on Analytical Nomenclature, **Recomendations for Nomenclature of Ion Selective Electrodes , Pure Appl. Chem.**, 48, 129 (1976)

[18] J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, **Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões**, Comunicação ao 1º Encontro Nacional de Química, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.), Lisboa (1978)

[19] M.H.R. Fernandes, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, **Resumo das Comunicações à Quarta Reunião Nacional de Electroquímica,** Comunicação C 30.2, Braga (1983)

[20] M.H.R. Fernandes, **Ataque por um Oxidante Forte à Membrana de Eléctrodos Selectivos (Membrana Cristalina) de Catiões Cobre(II), Cádmio(II) e Prata(I)** , Dissertação para provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Porto (1983)

[21] M.H.R. Fernandes, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C. Machado, resultados não publicados

[22] I. Sekerka e J.F. Lechner, **Anal. Lett.**, 9, 1099 (1976)

[23] H.A. Klasens e J. Goosen, **Anal. Chim. Acta**, 88, 41 (1977)

[24] M. Koebel, **Anal. Chem.**, **46**, 1559 (1974)

[25] R.P. Buck e V.R. Shepard Jr., **Anal. Chem.**, **46**, 2097 (1974)

[26] I. Sekerka, J.F. Lechner e L. Harrison, **J. Ass. Offic. Anal. Chem.**, **60**, 625 (1977)

[27] T.E. Ryan, A.J. Petersen e W.P. Subsara, **International Symposium on Electroanalysis**, paper 5, Cardiff (1981)

[28] I. Sekerka, J.F. Lechner, e R. Wales, **Water Research, 9** 663 1975

TERCEIRA PARTE

UTILIZAÇÃO DE SUPORTES DE RESINA CONDUTORA PARA A CONSTRUÇÃO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE IÕES DE CONDUTOR MOVEL DISPERSO EM MEMBRANAS DE PVC

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE CONDUTOR MÓVEL COM SENSOR SUSPENSO EM PVC

A maioria dos eléctrodos sensíveis a iões construídos até ao momento, designados genericamente como eléctrodos de condutor móvel segundo a recomendação da IUPAC |1, 2|, incorporam membranas preparadas com base em permutadores orgânicos clássicos ou condutores neutros. Este facto é uma consequência de existir um grande número de sistemas permutadores disponíveis, o que possibilita a construção de eléctrodos sensíveis a quase todas as espécies iónicas, embora em muitos casos a utilidade dessas unidades possa ser limitada, devido a deficientes características de funcionamento, nomeadamente de reprodutibilidade, de durabilidade e, muito principalmente, de selectividade.

Presentemente, ainda é muito corrente encontrar-se, na literatura, os eléctrodos deste tipo designados pelo nome

primitivo de "eléctrodos de permutadores iónicos líquidos" ou mais simplesmente por "eléctrodos de membrana líquida", terminologia que se generalizou devido ao facto do primeiro eléctrodo deste tipo com razoáveis características de funcionamento (sensível ao catião cálcio), utilizar, como elemento sensor, uma solução de didecilfosfato de cálcio em dioctilfenil fosfonato suspensa numa membrana porosa |3|. Neste eléctrodo, o sensor, contido num reservatório incorporado no próprio corpo, alimentava continuamente a membrana porosa que era contactada pela solução de referência interna, onde mergulhava um eléctrodo de referência constituido por um fio de prata recoberto com cloreto de prata. Este eléctrodo, conjuntamente com o eléctrodo sensível a anião fluoreto, de membrana cristalina ambos comercializados pela firma Orion Research Incorporated, foram os responsáveis pelo renascimento do interesse pelas medições potenciométricas, em virtude da diversidade de aplicações que para eles foram encontradas; para o caso do eléctrodo sensível a cálcio, é de destacar, entre estas, a determinação, por um processo simples, das concentrações das formas livre e complexada do catião cálcio em fluídos biológicos. A análise da literatura do início dos anos setenta reflecte indiscutivelmente, o interesse crescente gerado por estes eléctrodos, tendo-se assistido ao aparecimento de inúmeros trabalhos visando o aprofundamento de aspectos fundamentais do seu funcionamento ou o estudo de inúmeras, e, por vezes irrealistas, aplicações analíticas.

A generalização da utilização dos eléctrodos de membrana líquida permitiu reunir inúmeras informações, praticamente todas sobre eléctrodos da marca Orion, em que figurava um número significativo de referências a deficiências, na maioria dos casos ligadas a aspectos mecânicos de funcionamento, designadamente: dificuldade de montagem do sistema, que era muito pouco prática; facilidade com que bolhas gasosas se fixavam no extremo do eléctrodo, que tornavam lenta e instável a sua resposta; dificuldades de limpeza da zona sensora, que origi

va o arrastamento de solução; grande sensibilidade às variações de velocidade de agitação das soluções em que o eléctrodo era utilizado; baixa reprodutibilidade dos potenciais; e, finalmente, grande consumo de sensor, que era geralmente dispendioso ou de síntese complexa. Além disso, por vezes, a selectividade constituia uma limitação à utilização dos eléctrodos.

Grande parte do trabalho de investigação desenvolvido durante a primeira metade da década de setenta foi dirigido no sentido de minimizar as deficiências enumeradas no parágrafo anterior, sendo de destacar: a imobilização dos sensores líquidos em películas de PVC, obtida por Moody e Thomas |4-7|; a utilização, por Simon |8|, de condutores neutros como alternativa aos condutores iónicos; a preparação de sistemas sensores mais selectivos, como, por exemplo, para o catião cálcio |9|; finalmente, os esforços dirigidos no sentido da eliminação da solução de referência interna, empreendidos por Ruzicka |10| e Freiser |11|.

O processo de imobilização de sensores líquidos numa película de PVC, desenvolvido por Moody e Thomas |4-7|, contribuiu significativamente para a resolução dos problemas, predominantemente mecânicos, associados aos processos de construção das primitivas versões dos eléctrodos selectivos de condutor móvel. Basicamente, o referido processo consistia em dissolver o sistema sensor (sensor propriamente dito e solvente mediador com propriedades plastificantes) e PVC em tetraidrofurano, colocar esta solução numa forma e, seguidamente deixar evaporar o solvente para se constituir uma película; a partir desta, eram cortados discos, que serviam para a construção das unidades |12|.

Os primeiros eléctrodos selectivos construídos por Moody e Thomas |4-7|, utilizavam sensores comerciais para os iões potássio, nitrato e cálcio, fornecidos pelos fabricantes para serem usados em eléctrodos de membrana porosa;

esses eléctrodos apresentavam características de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos comerciais que utilizavam os mesmos sensores, mas não as dificuldades inerentes ao uso do sensor no estado líquido. Adicionalmente, este novo processo de construção conduzia a uma enorme economia de sensor, normalmente dispendioso, pois permitia obter eléctrodos com tempo de vida semelhante ao dos eléctrodos de membrana líquida mas em que se usava uma massa de sensor cerca de 100 vezes menor.

Outro problema fundamental que se pôs foi obter sensores de selectividade cada vez maior, que permitissem dispensar, ou pelo menos minimizar, tratamentos prévios das amostras em que os eléctrodos seriam utilizados com o fim de eliminar ou mascarar as interferências mais significativas. Neste campo foi particularmente importante a contribuição de Simon, ao desenvolver um amplo programa de investigação |8| dirigido à sintese de moléculas neutras mais ou menos fechadas (condutores neutros), com cavidades de tamanhos variados, que favoreciam a complexação selectiva de iões com os correspondentes tamanhos e que, quando utilizados como sensores para esses iões, conferiam aos eléctrodos elevadas selectividades. Nesta linha de trabalho, Simon |8| preparou condutores neutros de muito boas características para os catiões potássio, sódio, amónio, cálcio, bário e hidrogénio e estudou a utilização dos solventes mediadores mais convenientes para obter, quer uma selectividade ainda maior, quer uma boa plastificação do PVC quando este era usado como suporte.

Quase simultaneamente com os desenvolvimentos introduzidos por Moody e Thomas |4-7|, sobre imobilização de sensores em PVC, e por Simon |8|, sobre síntese de sensores de elevada selectividade, Freiser |11, 13|, inspirando-se no processo ensaiado por Date |14| para a construção de um eléctrodo sensível a sulfureto sem solução de referência interna, que consistiu em recobrir com sulfureto de cobre(I)

suspenso em borracha de silicone um fio de cobre, desenvolveu um processo de construção que eliminava a solução de referência interna dos eléctrodos de condutor móvel, além de permitir uma diminuição de dimensões. O processo consistia, basicamente, em mergulhar numa solução do sensor, do solvente mediador e de PVC dissolvidos em cicloexanona, o extremo de um fio de platina (previamente soldado a um cabo condutor blindado), retirá-lo e deixar seguidamente evaporar o solvente ao ar; o processo era repetido o número de vezes suficientes para o fio ficar recoberto com uma película de PVC com sensor imobilizado. Por fim, a parte do fio de platina e a ligação ao cabo condutor, que não tinham sido recobertos, eram isolados, por exemplo, com parafina.

Este processo de construção foi testado inicialmente com o sensor da marca Orion, modelo 92-20-02, para o catião cálcio |15| e, logo depois, estendido à utilização de vários sais de amónio quaternário (mais precisamente, Aliquat 336) em n-decanol |16|, que já anteriormente o autor demonstrara poderem ser usados como sensores de espécies aniónicas, quando suportados pela membrana porosa dos eléctrodos da marca Orion da série 92-20 |17|. Depois, este tipo de eléctrodos, designados genericamente por eléctrodos de "fio recoberto", vulgarizou-se rapidamente, devido às inúmeras vantagens que apresentavam: economia de materiais, meio técnicos e material sensor, e técnica de construção muito fácil. A ausência de solução de referência interna permitia a sua utilização em qualquer posição, possibilitando, por exemplo, a sua incorporação em tubagens como detectores de sistemas de controle contínuo.

Na época da sua apresentação estes eléctrodos foram objecto de críticas e inclusivamente considerados uma "montagem impossível" |13|, porque, contrariamente ao que sucedia com os eléctrodos de construção convencional com solução e eléctrodo de referência internos, não era evidente a existên

cia de um processo termodinâmico reversível na interface da película de PVC com a platina. Uma sugestão de mecanismo de funcionamento foi, porém, apresentada por Cattrall |18|, que propôs que o eléctrodo de fio recoberto, devido à permeabilidade da película de PVC à água e ao oxigénio, formava naturalmente um eléctrodo de oxigénio na interface do PVC com a platina, que funcionava como sistema de referência interna. Aproximadamente um ano depois, Hulanicki |19|, publicou resultados de um estudo sistemático do comportamento de eléctrodos de fio recoberto, que constituiam uma evidência experimental para as sugestões de Cattrall |18|. Estudou a influência, no comportamento dos eléctrodos, do tipo de contacto interno, utilizando alternativamente grafite teflonizada, prata metálica e prata recoberta com cloreto de prata, e evidenciou a dependência entre a espessura da membrana e a estabilidade do potencial do eléctrodo ao longo do tempo. Quanto mais espessa fosse a membrana, maior era o deslizamento de potencial observado logo após a construção, sendo este efeito justificável por ser necessário mais tempo para a concentração do oxigénio estabilizar na interface do condutor com a membrana.

Quando efectuamos um estudo |20| do comportamento de eléctrodos de fio recoberto construídos exactamente pelo processo proposto por Freiser |11, 13| concluímos que estes eléctrodos apresentam algumas desvantagens relativamente aos preparados pelo processo convencional, devido às dificuldades em obter um isolamento eficaz da parte do fio não recoberto além de que por vezes os eléctrodos apresentarem uma certa fragilidade da membrana.

Se forem introduzidas algumas modificações, por exemplo, se se usar um fio de platina grosso previamente incrustado num suporte de vidro, estas dificuldades podem ser obviadas, diminuindo, porém, a facilidade de construção e aumentando os seus custos.

Os resultados apresentados na Primeira e Segunda Parte deste trabalho, referentes a eléctrodos de membrana cristalina com suporte de resina condutora, evidenciam que este material desempenha um papel semelhante ao de um contacto efectuado por prata metálica aplicado directamente à membrana cristalina. Este facto sugeriu que este material poderia também ser usado, com vantagens, como suporte, na construção de eléctrodos de condutor móvel com sensor suspenso em PVC, pelo que se decidiu estudar esta possibilidade. Realizou-se, portanto, trabalho no sentido de estender a aplicação da técnica de construção anteriormente descrita à construção de eléctrodos selectivos de membrana de PVC.

Mais precisamente, o emprego de resina condutora como suporte para uma membrana de PVC, foi ensaiado construindo eléctrodos selectivos para os iões potássio, nitrato e cálcio com sensores comerciais, respectivamente, o sensor da marca Corning, ref. 477317 e os sensores da marca Orion, ref. 92-07-02 e 92-20-02. A escolha recaiu sobre estes sensores por eles estarem disponíveis no laboratório, como parte de conjuntos antigos dos respectivos eléctrodos, e por serem os mesmos que tinham servido anteriormente a Moody e Thomas |4, 7|, no estudo do processo de imobilização de sensores em membramas de PVC, e a Freiser |15|, no seu primeiro trabalho sobre eléctrodos de fio recoberto; este facto permitiria efectuar comparações detalhadas com os resultados obtidos por estes autores (Moody e Thomas |4-7| e Freiser |15, 16| com eléctrodos com os mesmos sensores para as quais os de resina condutora são uma alternativa.

Nos capítulos seguintes, apresentam-se sucessivamente os resultados referentes à avaliação dos referidos eléctrodos sensíveis ao anião nitrato e aos catiões potássio e cálcio; no capítulo final desta Terceira Parte apresentam-se as conclusões globais que puderam ser tiradas do presente estudo, discutindo-se as vantagens e desvantagens da técnica de construção usada.

1.2 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] IUPAC, Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, Reccomendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, **Pure Appl. Chem.,48** 129 (1976

[2] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões**, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.) Lisboa (1976)

[3] J. W. Ross, **Science, 156**, 1378 (1977)

[4] G.J. Moody, R.B. Oke e J.D.R. Thomas, **Analyst, 95**, 910 (1970)

[5] G.H. Griffiths, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 97**, 420 (1972)

[6] J.E.W. Davies, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 97**, 87 (1972)

[7] J.E.W. Davies, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Lab. Practice, 22**, 20 (1973)

[8] D. Ammann, W.E. Morf, P. Anker, P.C. Meier, E. Pretsch e W. Simon, **Ion Selective Electrode Rev., 5**, 3 (1983)

[9] G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Ion Selective Electrode Rev.,1**,3 (1979)

[10] J. Ruzicka e C.J. Tjell, **Anal. Chim. Acta, 51**, 1 (1970)

[11] H. Freiser, **Coated Wire Ion-Selective Electrodes**, em H. Freiser (ed.) **Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry** vol 2, Plenum Press, Nova Iorque (1980)

[12] G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Poly(vinil chloride) Matrix Membrane Ion Selective Electrodes**, em H. Freiser (ed.) **Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry**, vol 1, Plenum Press, Nova Iorque (1980)

[13] H. Freiser, **Res. Dev., 28**, (1976)

[14] H. Hirata e K. Date, **Talanta, 17**, 883 (1970)

[15] R. W. Cattrall e H. Freiser, **Anal. Chem., 43**, 1905 (1971)

[16] H. James, G. Carmack e H. Freiser, **Anal.Chem., 44**, 856 (1972)

[17] C. J. Coetzee e H. Freiser, **Anal. Chem., 43**, 1905 (1971)

[18] R. W. Cattrall e D.M. Drew, **Anal. Chim. Acta, 76**, 269 (1975)

[19] A. Hulanicki e M. Trojanowicz, **Anal. Chim. Acta, 87**, 411 (1976)

[20] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Construção de Eléctrodos Selectivos de Iões com Membranas ou Películas Sensoras Constituidas por um Suporte de PVC com Sensor Disperso Neste**, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.), Porto (1977)

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreve-se o processo usado na construção dos eléctrodos e a forma e os meios experimentais utilizados na sua avaliação, que, na generalidade, forma semelhantes aos usados na Primeira e Segundas Partes deste trabalho.

2.1 - CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Os suportes para os eléctrodos foram construídos por aplicação da resina condutora EPOTEK 410 no extremo de um tubo de perspex (de diâmetro interno 0,8 cm, diâmetro externo 1 cm e 15 cm de comprimento), de modo a preencher esse extremo até uma altura de cerca de 0,7 cm; seguidamente, e enquanto a resina se mantinha fresca, fixou-se um cabo condutor blindado na face interior da camada de resina, deixando o conjunto numa estufa a 100°C durante duas horas para endurecer. Talhou-se, depois, na superfície da resina, uma cavidade de forma cilindrica com cerca de 1 mm de altura, onde se depositou a película de PVC. Para se realizar esta deposição, colocou-se o corpo do eléctrodo na posição vertical e depositou-se a solução de sensor, solvente mediador e PVC em tetraidrofurano, na cavidade talhada, gota a gota, deixando evaporar o solvente à temperatura ambiente; a operação foi repetida o número de vezes necessárias (geralmente 6 ou 7) para a película preencher completamente a cavidade (Fig. 2.1.1). Após a quarta ou quinta aplicação verificou-se frequentemente que a distribuição da película não era uniforme, surgindo uma tendência para se criar, na zona central, uma pequena cavidade; esta pode ser eliminada aplicando as restantes porções de solução preferencialmente nesta zona. A utilização de eléctrodos em que esta cavidade não foi completamente eliminada mostra que a sua ocorrência não afecta significativamente as características de resposta dos eléctrodos; a existência da cavidade tem, porém, o inconveniente de, durante a utilização do eléctrodo, principalmente quando se usa o método das soluções separadas, ele reter com mais facilidade bolhas de ar à superfície da membrana, diminuindo ligeiramente a sua velocidade de resposta.

Uma vez terminada a construção, o eléctrodo foi deixado cerca de 12 horas ao ar, de modo a garantir a evapora-

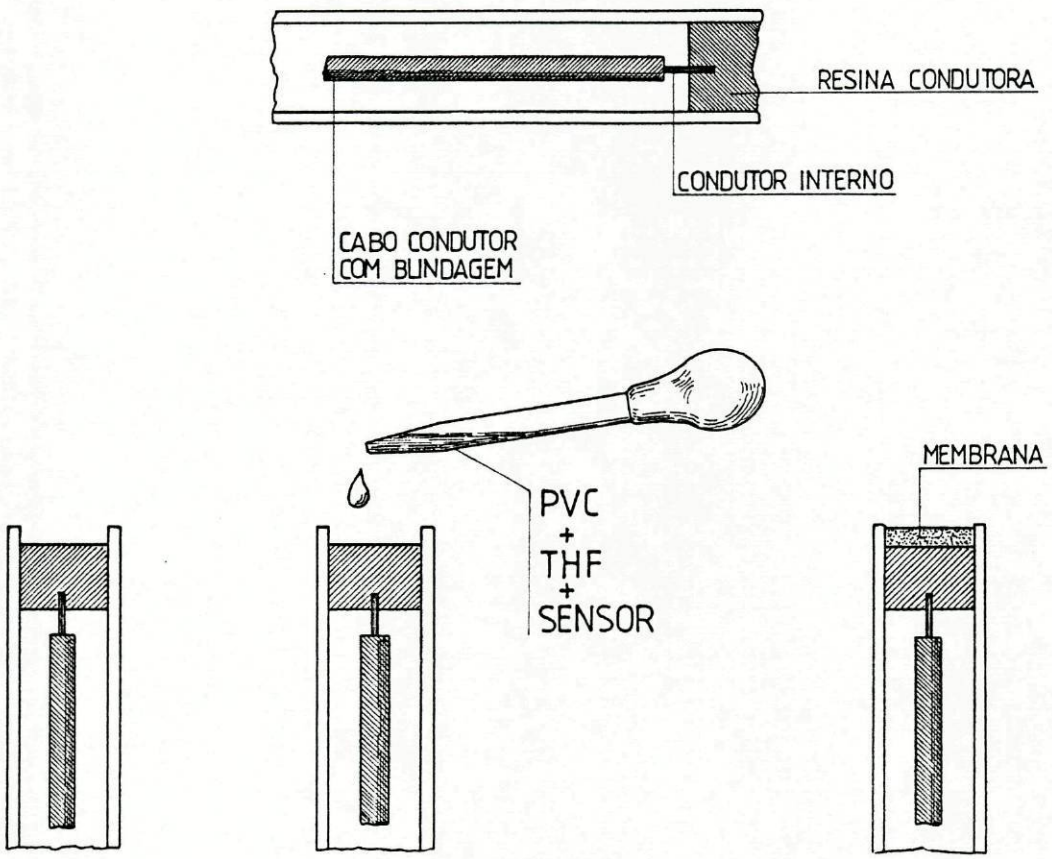


Fig. 2.1.1. Construção de um eléctrodo com sensor imobilizado em PVC aplicado a um suporte de resina condutora

ção completa do solvente, e, seguidamente, mergulhado cerca de 24 horas numa solução 0,1 M do ião principal para condicionar.

A solução utilizada para efectuar a aplicação no extremo do eléctrodo foi preparada por dissolução de PVC em tetraidrofurano e adição posterior do sensor e solvente mediador; na preparação dos eléctrodos, usaram-se aproximadamente, para cada caso, as proporções indicadas na Tabela 2.1.1, tendo-se verificado que pequenas oscilações em torno destas não originavam qualquer variação nítida das características de funcionamento dos eléctrodos.

Quando os eléctrodos perdiam as características de funcionamento, podiam ser reactivados. Para este fim, retirava-se a membrana do suporte e efectuava-se a limpeza da superfície exposta da resina condutora fazendo-se em seguida a aplicação de uma nova membrana pelo precesso descrito anteriormente.

Tabela 2.1.1

Composição das soluções para obtenção das membranas dos eléctrodos construidos

Eléctrodo	Tipo de sensor	Volume de sensor (cm^3)	PVC (g)	THF (cm^3)
K^+	Corning, ref. 477317	0,8	0,32	12
NO_3^-	Orion, ref. 92-07-02	0,4	0,17	6
Ca^{2+}	Orion, ref. 92-20-02	0,1	0,08	3

2.2 - CONSTRUÇÃO DE UM DISPOSITIVO PARA PEQUENOS VOLUMES DE SOLUÇÃO

O processo usado na construção de um dispositivo destinado a efectuar medições com pequenos volumes de solução foi semelhante ao utilizado na construção dos eléctrodos destinados a serem usados de forma convencional.

Partiu-se de um bloco de perspex paralelipipédico (fig. 2.2.1) com cerca de 4 cm de comprimento, 2 cm de largura e 2 cm de altura; no centro de uma das faces de maiores dimensões escavou-se um cilindro com cerca de 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de profundidade, e numa das faces de menores dimensões (paralelas ao eixo do cilindro), fez-se um orifício com 0,3 a 0,4 cm de diâmetro que termina na base do cilindro. Por este orifício lateral introduziu-se o cabo condutor blindado até ao seu condutor central atingir a base do cilindro talhado no bloco de perspex; encheu-se, depois o cilindro com resina condutora e, seguidamente, colocou-se o conjunto numa estufa para promover o endurecimento desta. Por fim, talhou-se na resina uma cavidade arredondada destinada a receber a membrana e fixou-se firmemente o cabo condutor ao bloco mediante aplicação de cola de perspex no orifício por onde se fizera passar aquele.

A cavidade talhada na resina condutora foi totalmente recoberta pela membrana, que foi formada como no caso anterior, mas não se encheu completamente com esta: procedeu-se de modo a ficar uma pequena concha, destinada a receber a solução a ensaiar (cerca de 50 µl). O contacto com o eléctrodo de referência é efectuado pela parte superior da solução contida na cavidade, como se exemplifica na fig. 2.2.1.

Este dispositivo foi utilizado com o sensor de catião cálcio, mas a sua construção envolve uma técnica absolutamente geral que pode ser empregue em muitos outros casos.

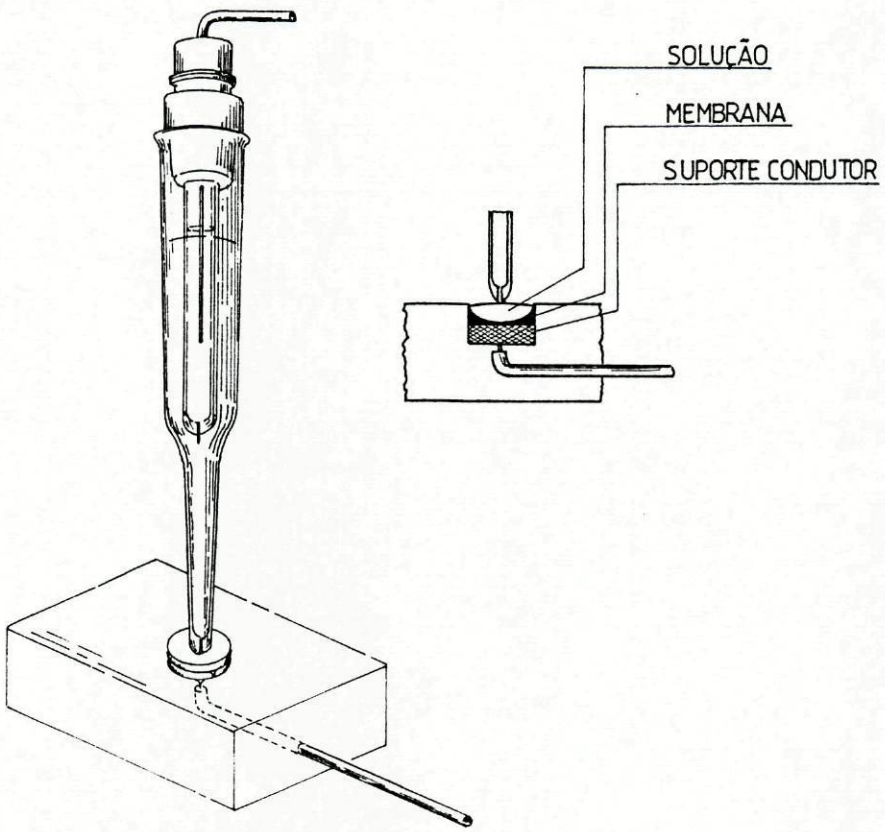


Fig. 2.2.1. Dispositivo para efectuar medidas com pequenos volumes de solução

2.3 - AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

2.3.1 - PARÂMETROS DAS RECTAS DE CALIBRAÇÃO E TEMPO DE VIDA DOS ELÉCTRODOS

A avaliação destas características de funcionamento foi realizada efectuando repetidamente o traçado experimental das curvas de calibração na zona de resposta linear.

Contrariamente ao que se fez na Primeira e Segunda Parte deste trabalho, não se calcularam os valores dos potenciais normais dos eléctrodos construídos a partir das curvas de calibração, já que tal não teria sentido, devido à forma como varia no tempo o potencial de referência interno; na realidade, a este respeito, os eléctrodos com suporte de resina condutora apresentaram um comportamento semelhante ao sugerido por Cattrall |1| e Hulanicki |2| para os eléctrodos de fio recoberto.

Traçado das calibrações do eléctrodo sensível ao catião potássio

Foi efectuado com soluções puras de nitrato de potásio, pelo método das soluções separadas, no intervalo 10^{-1} a 10^{-4} M.

Traçado das calibrações do eléctrodo sensível a anião nitrato

Foi efectuado pelo método das soluções separadas, no intervalo de concentrações de 10^{-1} a 10^{-4} M, com soluções de nitrato de potássio com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio.

Traçado das calibrações do eléctrodo sensível ao catião cálcio

Foi realizado pelo método das soluções separadas,

usando soluções puras de cloreto de cálcio com concentrações no intervalo de 10^{-2} M a 10^{-4} M.

Cálculos

Nos ensaios efectuados com soluções de força iónica não ajustada, os valores da actividade dos iões em solução, foram obtidos multiplicando os valores da concentrações pelos valores dos coeficientes de actividade, calculados pela equação de Debye-Huckel simplificada |3|.

$$- \log f_i = \left(\frac{0{,}511\ I^{1/2}}{1 + 1{,}5\ I^{1/2}} - 0{,}2\ I\right) Z_i^{\,2}$$

em que I é a força iónica (M), Z_i é a carga do ião e f_i o respectivo coeficiente de actividade.

Os valores do declive, do potencial do eléctrodo correspondentes a um determinado valor da actividade ou concentração do ião principal em solução, e do coeficiente de correlação, R, indicador da qualidade do ajuste, foram determinados da forma descrita na Primeira Parte.

2.3.2 - DETERMINAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR E DE DETECÇÃO

O limite inferior de resposta linear e o limite inferior de detecção foram determinados graficamente a partir do traçado da curva de calibração, seguindo as definições da IUPAC |4, 5|.

Como os eléctrodos sempre que não se encontravam em funcionamento, eram mantidos a condicionar em soluções 0,1 M no ião principal, antes destes ensaios foram mergulhados em água, durante dois a três minutos, com agitação suave, para eliminar restos da solução de condicionamento que pudesse fi

car retida ou adsorvida à superfície do eléctrodo.

Eléctrodo sensível a catião potássio

Nas determinações usou-se o método das soluções separadas, com soluções puras de nitrato de potássio no intervalo de concentrações entre 10^{-6} M e 10^{-1} M, calculando-se para cada solução o valor da actividade de catião potássio; registou-se o valor do potencial quando não variava mais de ± 0,5 mV durante 1 minuto e, paralelamente, o tempo necessário para ele atingir um valor estável.

Eléctrodo sensível a anião nitrato

Nas determinações usaram-se alternativamente o método das soluções separadas e o método de adição da quantidade conhecida; as determinações foram iniciadas a concentrações de anião de nitrato próximas de 10^{-6} M e prosseguidas no sentido crescente das concentrações até valores de cerca de 10^{-1} M.

Independentemente do processo utilizado, as determinações foram efectuadas usando soluções puras de nitrato de potássio, caso em que se efectuou, para cada uma delas, o cálculo do respectivo valor da actividade; ou, alternativamente, usando soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio.

Eléctrodo sensível a catião cálcio

As determinações foram efectuadas quer pelo método das soluções separadas quer pelo método de adição da quantidade conhecida, com soluções sem força iónica ajustada ou com ela fixada a 0,1 M com cloreto de sódio ou cloreto de potássio.

2.3.3 - VELOCIDADE DE RESPOSTA

A velocidade de resposta dos eléctrodos construídos foi avaliada em condições dinâmicas, isto é, medindo o tempo de resposta dos eléctrodos quando são utilizados em medições efectuadas pelo método das soluções separadas (ver 2.3.2) ou em condições estáticas, isto é, registando a variação do potencial dos eléctrodos quando se altera a concentração da solução em que estão mergulhados por adição de um determinado volume de uma solução mais concentrada. Neste último caso, procurou-se que as variações observadas fossem, tanto quanto possível, exclusivamente devidas às características próprias do eléctrodo ensaiado, para o que se reduziu ao mínimo o tempo necessário para obter uma solução homogénea aquando da mistura da solução mais concentrada com aquela em que os eléctrodos estão mergulhados; assim, os eléctrodos foram mergulhados inicialmente num pequeno volume de solução (5,00 cm^3) e as variações de concentração foram provocadas pela adição de pequenos volumes de soluções muito concentradas. Apesar das precauções tomadas, não se deverá esquecer que, no caso do tempo de resposta ser muito curto, o tempo de homogeneização das soluções poderá ser uma parcela significativa do tempo necessário para os eléctrodos atingirem um potencial estável.

Usaram-se aproximadamente as mesmas condições experimentais para os três eléctrodos estudados, e procurou-se realizar as experiências em condições tão próximas quanto possível das utilizadas correntemente.

Eléctrodo sensível ao catião potássio

A velocidade de resposta destes eléctrodos em condições estáticas foi determinada em soluções puras de nitrato de potássio no intervalo de $1,00 \times 10^{-4}$ a $1,03 \times 10^{-2}$ M, para o que se adicionaram sucessivamente 25, 50, 100, 250, 500

e 1600 µl de uma solução do sal 3,00 x 10^{-2} M a 5,00 cm^3 de uma solução pura 1,00 x 10^{-4} M do mesmo.

Eléctrodo sensível ao anião nitrato

A velocidade de resposta destes eléctrodos em condições estáticas foi determinada adicionando a 5,00 cm^3 de uma solução 1,00 x 10^{-4} M em nitrato de potássio, com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio, sucessivamente 10, 20 e 50 µl de nitrato de potássio 0,1 M e seguida e sucessivamente as mesmas quantidades de uma solução 1 M do mesmo sal. O efeito de variação de força iónica da solução provocada pela adição das soluções é desprezável.

Eléctrodo sensível ao catião cálcio

As determinações da velocidade de resposta destes eléctrodos em condições estáticas foram efectuadas mergulhando os eléctrodos em 5,00 cm^3 de solução pura de cloreto de cálcio, 1,00 x 10^{-4} M e adicionando sucessivamente 10, 20, 50 e 200 µl de uma solução pura de cloreto de cálcio 0,100 M; entre duas injecções aguardou-se cerca de 1 minuto, tempo este que era superior ao necessário para os eléctrodos adquirirem um potencial estável.

2.3.4.- VARIAÇÃO DO POTENCIAL DOS ELÉCTRODOS EM FUNÇÃO DO pH

O traçado do diagrama de Reilley foi efectuado por medição simultânea do potencial do eléctrodo em estudo e do pH da solução, seguindo o processo já anteriormente descrito em pormenor (ver 2.2.4, Primeira Parte).

Eléctrodo sensível ao catião potássio

Preparou-se uma solução da concentração desejada, (1,00 x 10^{-2}, 1,00 x 10^{-3} ou 1,00 x 10^{-4} M) em nitrato de potássio e adicionou-se-lhe a quantidade de ácido clorídrico

necessária para que a respectiva concentração final fosse aproximadamente 10^{-2} M (desta forma as determinações foram iniciadas a pH próximo de duas unidades). Os eléctrodos foram submetidos a variações de pH no sentido crescente, por adição de pequenas quantidades de soluções concentradas de hidróxido de lítio; este hidróxido foi seleccionado devido à reduzida interferência de catião lítio no eléctrodo.

Eléctrodo sensível ao anião nitrato

As determinações foram efectuadas em soluções de nitrato de potássio de concentração 10^{-2}, 10^{-3} ou 10^{-4} M com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio e ácido sulfúrico, com que se fixou o valor de pH a que se iniciavam as determinações (cerca de 2 unidades). O pH da solução foi variado no sentido crescente por adição de pequenos volumes de uma solução concentrada de hidróxido de sódio.

Eléctrodo sensível ao catião cálcio

As determinações foram efectuadas em soluções de concentração $1{,}00 \times 10^{-2}$, $1{,}00 \times 10^{-3}$ ou $1{,}00 \times 10^{-4}$ M em cloreto de cálcio e cerca de 10^{-3} M em ácido clorídrico, não se procedendo a qualquer ajuste de força iónica. O pH das soluções foi variado a partir do seu valor inicial, cerca de 3 unidades, por adição de pequenos volumes de uma solução concentrada de hidróxido de sódio.

2.3.5 - AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DA INTERFERÊNCIA DE IÕES COM CARGA DO MESMO SINAL DA DO IÃO PRINCIPAL

A avaliação da extensão das interferências de espécies com carga do mesmo sinal da do ião principal foi efectuada determinando os valores dos respectivos coeficientes de selectividade potenciométricos. Nos casos dos eléctrodos sen

síveis ao catião potássio e ao anião nitrato, as determinações foram efectuadas pelo método das soluções separadas para três valores da concentração; no caso dos eléctrodos sensíveis ao catião cálcio, seguiu-se este mesmo procedimento na determinação das interferências dos catiões de carga + 2 mas, para catiões interferentes de carga + 1, usou-se o método das soluções misturadas com a concentração do interferente fixada a 0,1 M, já que desta forma se obtem uma informação mais realista sobre a concentração de interferente que pode ser tolerada em determinações do ião principal.

Para a determinação dos valores dos coeficientes de selectividade pelo método das soluções separadas, efectuaram-se duas determinações independentes com quatro eléctrodos; as respectivas respostas foram medidas sucessivamente nas três soluções de diferentes concentrações do ião principal e nas correspondentes soluções de iguais concentrações da espécie interferente. Os valores de potencial referente às soluções do ião principal permitem determinar um valor real para o declive.

Após a primeira determinação, os eléctrodos foram condicionados durante cerca de 1 hora numa solução 0,1 M no ião principal e, seguidamente, as medições nas soluções de ião principal e de interferente foram repetidas. Neste segundo ensaio, após condicionamento que poderia não ter sido suficiente para restabelecer as condições de funcionamento dos eléctrodos, a calibração realizada tem finalidade dupla: além de constituir uma nova determinação do declive, tem por fim testar as condições de funcionamento do eléctrodo depois de este ter estado mergulhado em soluções das espécies interferentes. Quando os eléctrodos apresentavam deterioração das suas características de funcionamento após serem postos em contacto com o ião interferente, o período de condicionamento foi prolongado, geralmente até ao dia seguinte; no caso de continuarem a apresentar dificiências, a membrana foi substi

tuida.

O estudo da extensão das interferências dos catiões sódio, potássio e amónio nos eléctrodos sensíveis a cálcio foi efectuado pelo método das soluções misturadas, sendo fixada a 0,1 M a concentração do ião interferente e a concentração do ião principal variável: mais precisamente, adicionaram-se, a 10,00 cm^3 da solução de interferente, sucessivos volumes de uma solução concentrada de ião principal, e 0,1 M no interferente, pelo que a concentração em catião cálcio da solução em que os eléctrodos estavam mergulhados era aumentada, mas a concentração da espécie interferente se mantinha constante.

Cálculos

Os cálculos dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos $K^{POT}_{A,B}$ foram efectuados a partir da equação de Nernst modificada |4, 5| que, no caso de se supor estar presente em solução uma única espécie interferente (B), de carga Z_B, além da espécie principal (A), de carga Z_A, toma a forma

$$E = \text{const} + 2{,}303 \frac{RT}{Z_A F} \log \left| a_A + K^{POT}_{A,B} (a_B)^{Z_A/Z_B} \right| \qquad |2.3.4.1|$$

Quando se utilizou o método das soluções separadas, o valor do logaritmo do coeficiente de selectividade potenciométrico foi calculado pela expressão

$$\log K^{POT}_{A,B} = \frac{E_2 - E_1}{s} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B}\right) \log a_A \qquad |2.3.4.1|$$

em que E_2 é o potencial do eléctrodo quando mergulhado numa solução de uma determinada concentração do ião interferente

(B), na ausência do ião principal, E_1 é o potencial do mesmo eléctrodo quando mergulhado numa solução da mesma concentração do ião principal (A), na ausência do ião interferente, e s é o valor real do declive obtivo na experiência.

Esta expressão pode tomar diversas formas, que dependem do valor absoluto e do sinal da carga da espécie principal e do ião interferente:

(i) carga do ião principal igual à carga do ião interferente

$$\log K^{POT}_{A,B} = \frac{E_2 - E_1}{s} \qquad |2.3.4.3|$$

(ii) ião interferente de carga + 2 e ião principal de carga + 1:

$$\log K^{POT}_{A,B} = \frac{E_2 - E_1}{s} + \frac{1}{2} \log a_A \qquad |2.3.4.4|$$

A determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos pelo método das soluções misturadas foi usado somente para o estudo da extensão das interferências de espécies catiónicas de carga unitária no eléctrodo de cálcio tendo-se fixado a concentração do catião interferente. Neste caso, o valor do coeficiente de selectividade potenciométrico foi calculado usando a expressão seguinte, que decorre da da equação |2.3.4.1|:

$$K^{POT}_{Ca,\,B} = \frac{a_{Ca}}{a_B^2} \qquad |2.3.4.5|$$

em que a_{Ca} é a actividade em catião cálcio que, para um determinado eléctrodo, origina o mesmo potencial que a actividade, a_B, do ião interferente. Nos cálculos efectuados tomaram-se os valores da concentração determinados como actividades.

Algumas observações sobre a determinação da extensão das interferências

A determinação do valor do coeficiente de selectividade potenciométrico pelo método das soluções separadas tem recebido algumas críticas por não representar de forma realista o efeito de uma determinada interferência, já que as medições não se efectuam com o ião interferente e o ião principal simultaneamente presentes em solução; contudo, o método das soluções separadas não deixa de ser considerado nas recomendações da IUPAC |4, 5|. No entanto, a forma como a expressão |2.3.4.2| é apresentada nas sugestões da IUPAC |4, 5| é criticável, pois, sugere a utilização do declive teórico, $2{,}303\ RT/Z_AF$, igual para o interferente e para o ião principal, o que não se observa para a maioria dos eléctrodos selectivos. Este problema foi parcialmente obviado no presente estudo com a utilização, em todos os casos, do valor real do declive referente à resposta ao ião principal.

Os problemas ligados com as interferências nos eléctrodos de condutor móvel têm suscitado mais preocupações e discussões que os referentes aos eléctrodos de membrana cristalina, visto que, em geral, nestes últimos, o número e a extensão das interferências são muito menores.

A nosso ver, os aspectos mais importantes a respeitar na determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos são: os seus valores devem ser determinados em condições experimentais bem definidas, que devem ser explicitadas para permitir a comparação entre diferentes eléctrodos; e as determinações devem ser efectuadas para diferentes valores da concentração do interferente e do ião principal, de modo a fornecer uma ideia de como os valores do coeficiente de selectividade variam com a concentração.

Por fim, é de realçar que, dependendo os valores dos coeficientes de selectividade de inúmeros factores de ordem experimental, a sua utilidade para fins práticos se des-

tina fundamentalmente a caracterizar três situações:

(i) - o eléctrodo vai ser utilizado em soluções que contêm fortes interferentes que têm de ser eliminados, ou mascarados, antes de ser posto em contacto com a solução;

(ii) - a espécie em questão interfere muito ligeiramente no eléctrodo, mesmo quando a sua concentração é muitíssimo superior à da espécie principal, pelo que pode ser usada como ajustadora de força iónica.

(iii) - a interferência é moderada, sendo possível definir intervalos de concentração para o ião principal e do interferente em que o eléctrodo pode ser utilizado sem ser afectado pela presença desta; fora destes intervalos, a eliminação da interferência torna-se necessária ao bom funcionamento do eléctrodo.

2.3.6 - Avaliação das interferências de iões com carga de sinal contrário à do ião principal

A avaliação da ocorrência de interferências nos eléctrodos por parte dos contra-iões presentes na solução foi, realizada mediante o traçado de calibrações com soluções de sais variados contendo, além do ião principal, os vários contra-iões em estudo. As determinações foram realizadas com soluções puras, pelo que se calculou, para cada caso, a actividade do ião principal.

2.4 - MEIOS EXPERIMENTAIS USADOS

2.4.1 - APARELHAGEM

As medições da diferença de potencial entre os eléctrodos foram efectuadas com a precisão de ± 0,1 mV, usando um dos seguintes decimilivoltímetros: marca Orion, modelo 811, acopolado a um comutador de eléctrodos da mesma marca modelo 605; marca Sargent, modelo 6050, acopolado a um comutador da marca Fisher, modelo 157, e marca Metrohm, modelo 654 acopolado alternativamente a dois comutadores, com e sem fonte de tensão interna, de construção própria |6, 7|.

Nas determinações de velocidade de resposta dos eléctrodos usou-se um sistema automático de titulação da marca Radiometer, já descrito na Primeira Parte deste trabalho.

Nos casos em que se efectuaram titulações, usou-se um sistema automático "Titroprocessor", da marca Metrohm, modelo E 636, conjuntamente com uma bureta automática da mesma marca, modelo Dosimat E 635.

Todas as medidas foram efectuadas em vasos de paredes duplas, da marca Metrohm, modelo 880 T, por onde circulava água termostatada a 25,0 ± 0,2°C, mediante termostatos da marca Heidolph, modelo T 51, e Grant, modelo SU 5, com capacidade de circulação exterior. Durante os ensaios, as soluções foram sempre agitadas suavemente por meio de agitadores magnéticos da marca Metrohm, modelo E 649, que, pelas suas características de funcionamento, não originam campos magnéticos de intensidade suficiente elevada para afectar as leituras de potencial efectuadas.

O material de vidro usado na preparação das soluções, designadamente as pipetas e os balões volumétricos, foram da classe A.

Nas determinações efectuadas pelo método de adição de quantidade conhecida usou-se, para adição das soluções mais concentradas, uma bureta de pistão da marca Metrohm, modelo 457; nas determinações da velocidade de resposta dos eléctrodos, usou-se uma microsseringa programável, marca Hamilton, modelo Microlab P, munido de seringas permutáveis de 0,5, 2,5 e 5 cm^3 de capacidade.

2.4.2 - ELÉCTRODOS

Como eléctrodos de referência, usaram-se vários eléctrodos de AgCl/Ag da marca Orion, modelo 90-02-00, com uma solução interna da mesma marca, ref. 90-00-02, que confere aos eléctrodos o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos. No compartimento exterior usaram-se soluções de nitrato de amónio 0,1 M, de sulfato de potássio 0,033 M e de nitrato de potássio 0,1 M , nas experiências com os eléctrodos sensíveis aos iões potássio, nitrato e cálcio, respectivamente.

O potencial dos eléctrodos de referência usados no estudo das características de funcionamento destes eléctrodos, nomeadamente na verificação da estabilidade de resposta ao longo do tempo, não foram controlados quanto a eventuais oscilações de potencial, como aconteceu aos eléctrodos de referência usados na Primeira e Segunda Partes deste trabalho, visto que a ocorrerem seriam insignificantes relativamente às que seriam de esperar de um eléctrodo selectivo de condutor móvel disperso em membrana de PVC aplicada directamente sobre um suporte condutor sólido.

Nas determinações que envolveram a utilização dos sistemas de titulação automáticos das marcas Radiometer e Metrohm, usaram-se, como eléctrodos de referência, eléctrodos de dupla junção da marca Radiometer, modelo K 711, sendo o compartimento exterior cheio com as mesmas soluções que se

utilizaram nos eléctrodos de referência de marca Orion, já indicados.

Para o traçado dos diagramas de Reilley dos eléctrodos sensíveis ao catião potássio e ao anião nitrato, as medições do pH das soluções foram efectuadas usando um eléctrodo de vidro da marca Philips, modelo GAH 110; no traçado dos mesmos diagramas para o eléctrodo sensível ao catião cálcio, usou-se um eléctrodo de vidro combinado, da marca Sargent Welch, modelo S-30072-15.

2.4.3 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. ou semelhante, a menos que outro grau de pureza seja indicado expressamente, e não foram submetidos a qualquer purificação adicional, excepto quando indicado.

A água utilizada foi duplamente desionizada por dois sistemas em série de resinas catiónicas e aniónicas e, seguidamente, bidestilada em quartzo.

Soluções de nitrato de prata(I)

As soluções foram preparadas, por diluições sucessivas, a partir de uma solução mais concentrada (0,1 M) obtida por pesagem do sal (Merck), depois de seco num exsicador com gel de sílica.

Soluções de nitrato de amónio

As soluções foram preparadas por pesagem de nitrato de amónio (Carlo Erba).

Soluções de hidróxido de lítio

Prepararam-se soluções de diferentes concentrações

a partir de hidróxido de lítio (Carlo Erba, puro) por pesagem e dissoluções de quantidades apropriadas de sólido.

Solução de cloreto de hidrogénio

As soluções foram preparadas a partir de ampolas Titrisol Merck, ref. 9973 ou 9970.

Soluções dos catiões lítio, sódio, tálio, amónio, magnésio, cálcio, estroncio, níquel, bário, cobre, e zinco, usadas nas determinações dos coeficientes de selectividade do eléctrodo sensível ao catião potássio.

Preparou-se uma solução de 0,1 M de cada um dos catiões por pesagem do respectivo sal: cloreto de lítio (Merck), cloreto de sódio (Merck), nitrato de tálio (Carlo Erba), cloreto de cálcio (BDH), nitrato de estroncio (May e Baker, puro), cloreto de níquel (BDH), cloreto de bário (Carlo Erba), nitrato de cobre (Merck) e nitrato de zinco (BDH). As soluções mais diluídas foram preparadas a partir destas por diluições sucessivas.

Soluções de catião potássio com os aniões brometo, tiocianato, cloreto, clorato, sulfato, iodeto e nitrato como contra iões

Usou-se brometo de potássio (May e Baker), tiocianato de potássio (Riedel), cloreto de potássio (BDH) e nitrato de potássio (Carlo Erba), para preparar soluções 0,1 M em catião potássio; as soluções de menor concentração foram preparadas a partir destas por diluições sucessivas.

Solução de sulfato de potássio

As soluções foram preparadas por diluição sucessiva a partir de uma solução mais concentrada (0,33 M), obtida por pesagem do sal.

Soluções de anião nitrato com os catiões magnésio, sódio, cálcio, prata, amónio, cádmio, estroncio e potássio como contra iões

Usou-se nitrato de magnésio (May e Baker), nitrato de sódio (Merck), nitrato de cálcio (Merck), nitrato de prata (Merck), nitrato de amónio (Carlo Erba), nitrato de cádmio (Merck), nitrato de estroncio (May e Baker), nitrato de potássio (Merck), para preparar soluções 0,1 M em anião nitrato; a partir destas soluções, prepararam-se as outras, mais diluídas, por diluição sucessiva.

Solução de cloreto de cálcio

As soluções de diferentes concentrações em cloreto de cálcio foram obtidas por diluição sucessiva a partir de uma solução 0,100 M da marca Radiometer, ref. 53606.

Soluções dos catiões magnésio, manganês, bário, estroncio, chumbo, níquel e zinco, usadas nas determinações dos coeficientes de selectividade do eléctrodo sensível a catião cálcio

Preparou-se uma solução 0,1 M em cada um dos catiões, por pesagem do respectivo sal: nitrato de magnésio (May e Baker), nitrato de manganês (Merck), cloreto de bário (Carlo Erba), nitrato de estroncio (May e Baker), nitrato de chumbo (Merck), nitrato de níquel (BDH) e nitrato de zinco (BDH); as soluções de menor concentração foram obtidas por diluições sucessivas.

2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] R. W. Cattrall e D.M. Drew, **Anal. Chim. Acta, 76,** 269 (1975)

[2] A. Hulanicki e M. Trojanowicz, **Anal. Chim. Acta, 87,** 411 (1976)

[3] L. Meites, **Handbook of Analytical Chemistry,** Mc Graw Hill, Nova Iorque (1963)

[4] IUPAC, Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, Reccomendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, **Pure Appl. Chem.,48** 129 (1976)

[5] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões**, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.), Lisboa (1978)

[6] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Química Nova, 7,** 20 (1984)

[7] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Portugaliæ Electrochim. Acta, 2,** 29 (1984)

3 - ELÉCTRODO SENSÍVEL AO CATIÃO POTÁSSIO

3.1 - INTRODUÇÃO

Os primeiros eléctrodo sensíveis a catião potássio, eram eléctrodos de vidro baseados num vidro de composição especial, mas cairam rapidamente em desuso por não apresentarem selectividade adequada, principalmente em relação aos outros catiões alcalinos, o que impedia a sua utilização em determinações, por exemplo, em soro sanguíneo ou outros fluídos biológicos em que o catião sódio está presente em concentração apreciável.

A partir de 1967, quando Simon |1| evidenciou a possibilidade de utilizar antibióticos macrocíclicos na construção de eléctrodos sensíveis ao catião potássio, praticamente todo o trabalho de investigação sobre eléctrodos selectivos para este catião, passou a visar o estudo de sensores de condutor móvel (exceptou-se uma tentativa de Foog |2|, que construiu um eléctrodo de membrana cristalina heterógenea, com suporte de PVC ou borracha de silicone e com hexacianoferrato de

zinco e potássio como sensor).

Os eléctrodos com membranas de condutor móvel utilizam predominantemente condutores neutros; o mais utilizado é a valinomicina |3-17|; em certos casos alguns éteres de tipo coroa |5, 7, 18-24| também se mostraram adequados. Por outro lado, são menos frequentes os trabalhos que envolvem a utilização de condutores iónicos como sensores; têm-se usado nomeadamente, o tetrafenilborato de potássio |25, 26| e o tetra-p-clorofenilborato de potássio |27-30|, sendo este último o que é incorporado no sensor da marca Corning, ref. 476132, usado no presente trabalho.

Estes sensores foram usados de diversas formas em membranas de eléctrodos sensíveis a catião potássio; a mais frequente tem sido a imobilização do sensor em PVC |4, 13, 14, 17, 19, 20, 22, 23, 26-29, 31-33| mas têm-se também utilizado membranas porosas |3, 18, 25, 34|, borracha silicone |10, 31| e poliuretano |14, 15|. As membranas, por sua vez, têm sido incorporadas em eléctrodos construídos pelo processo convencional com solução de referência interna |3, 9, 10, 13, 17-20, 23, 25, 27-31, 33, 34|, ou com contacto interno sólido |4, 13-15, 26, 32| ou, mais particularmente, na forma de microeléctrodos |5, 6, 35| ou incorporando transistores |11, 12, 36|.

A partir do momento em que se passou a dispor de eléctrodos sensíveis a potássio com razoáveis características de selectividade foram encontradas inúmeras aplicações analíticas em que a sua utilização se mostrou útil, tais como a determinação de catião potássio em soro sanguíneo |4, 13, 14, 30, 37-41|, sangue total |4, 37, 42, 43|, plasma |37|, urina |33, 43-46|, fluídos intercelulares |35, 36|, águas |4, 19, 32, 37|, sais de amónio |47|, tecidos vegetais |48|, feldespatos |49|, fertilizantes |49|, solos |49, 50| e vinhos |49, 50|; o eléctrodo foi ainda usado como eléctrodo indicador em titulações de catião potássio |25, 26, 51| ou em titu

lações dos catiões amónio, rubídio, césio e prata |51| e de compostos orgânicos que precipitam com tetrafenilborato |52|.

Para estudar a possibilidade de construir eléctrodos sensíveis ao catião potássio com suporte de resina condutora usou-se o sensor da marca Corning ref. 477317 pelas razões mencionadas na introdução (ver 1.1).

3.2 - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.2.1 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na fig. 3.2.1.1 e Tabela 3.2.1.1 são apresentados resultados típicos que foram obtidos em calibrações repetidas de unidades construídas com soluções puras de catião potássio, para realizar a avaliação das suas características de funcionamento ao longo do tempo de vida.

Reprodutibilidade entre diferentes unidades e estabilidade de resposta

Quando vários eléctrodos foram mergulhados numa mesma solução de catião potássio e se mediu o respectivo potencial em relação a um mesmo eléctrodo de referência, observaram-se diferenças até 30 mV entre as respostas das diferentes unidades, que têm origem, provavelmente, em diferenças da parcela "constante" da equação de Nernst modificada [53, 54], devido à forma imprecisa como é definido o potencial de referência interno na interface da resina condutora com a membrana.

Por outro lado, quanto ao comportamento individual de cada uma das unidades construídas, estas apresentam, durante os primeiros oito dias, um deslizamento dos valores do potencial ao longo do tempo mantendo, contudo, constante o valor do declive (tabela 3.2.1.1); segue-se um período em que os valores dos potenciais se mantêm aproximadamente constantes, que corresponde à estabilização da concentração do oxigénio na face interior da membrana, se se admitir para os eléctrodos de resina condutora um mecanismo de funcionamento semelhante ao proposto por Cattrall [55] e Hulanicki [56] para os eléctrodos de fio recoberto.

Este comportamento dos eléctrodos não origina qualquer limitação à sua utilização para fins analíticos, uma vez

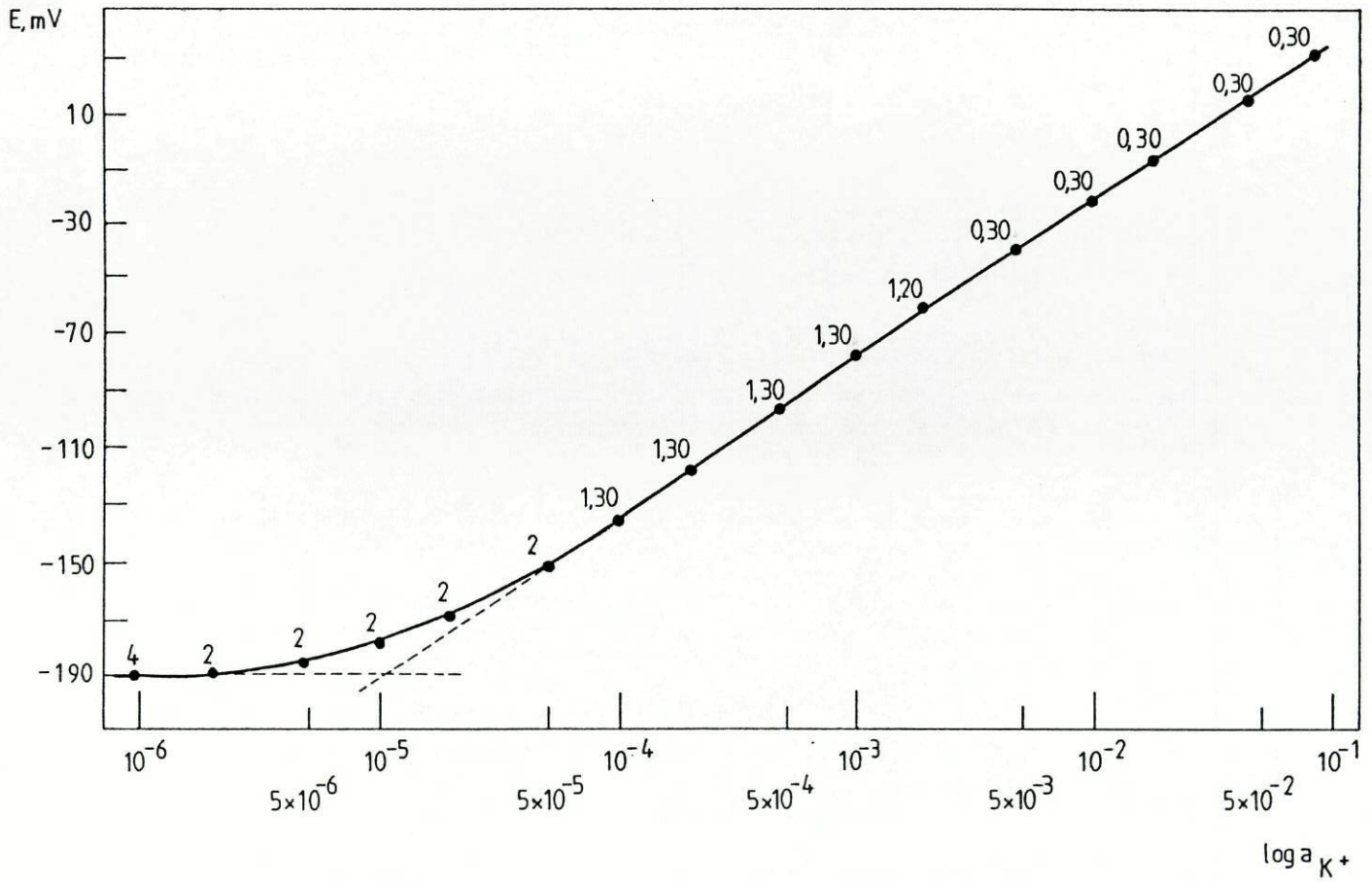


Fig. 3.2.1.1- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao catião potássio em soluções puras de nitrato de potássio; indica-se o tempo necessário (em minutos) para o potencial do eléctrodo atingir um valor estável (±0,5 mV/min.)

Tabela 3.2.1.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião potássio das unidades preparadas[a]

Tempo dias	Unidade A			Unidade B		
	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$
3	56,7	0,99996	-78,5	56,3	0,99997	-65,5
3	56,3	7	-78,3	55,7	5	-66,0
4	56,2	2	-82,6	55,5	9	-68,0
4	55,7	8	-82,6	55,5	8	-69,9
5	56,2	1	-88,1	56,3	5	-70,3
5	56,2	6	-89,0	56,6	3	-70,7
7	56,8	8	-87,4	56,7	0	-67,0
7	56,6	0	-87,5	56,6	0	-67,1
10	56,3	0	-68,4	56,1	3	-48,6
10	56,0	8	-68,4	55,9	8	-48,3
11	56,4	8	-68,3	55,9	74	-48,0
11	56,5	7	-69,3	56,3	8	-49,8
12	56,3	4	-68,6	55,7	8	-50,1
12	56,2	1	-71,1	56,3	1	-51,8
13	56,2	1	-68,6	55,7	9	-47,9
13	56,0	9	-68,0	56,0	7	-48,7
14	56,1	2	-66,6	55,6	76	-45,7
14	55,7	4	-67,0	55,9	8	-46,2
18	53,9	2	-60,4	53,4	0	-39,4
18	54,1	0	-60,8	53,6	0	-40,9
19	55,3	9	-64,4	53,7	7	-44,6
19	55,1	8	-64,2	53,3	9	-44,2

Tabela 3.2.1.1 (continuação)

Tempo dias	Unidade C		
	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$
3	54,8	0,99997	-82,9
3	54,0	8	-85,5
4	54,8	9	-82,0
4	54,9	9	-84,9
5	56,3	83	-82,1
5	56,1	6	-82,0
7	55,9	84	-70,3
7	56,1	84	-71,5
10	55,2	0	-53,7
10	54,9	4	-53,6
11	55,7	8	-50,1
11	55,3	8	-50,9
12	55,4	9	-50,1
12	55,4	8	-50,6
13	55,4	9	-51,7
13	55,2	5	-52,3
14	55,1	9	-51,0
14	54,8	9	-52,0
18	54,1	73	-47,6
18	53,7	6	-47,8
19	54,7	48	-58,6
19	54,8	9	-57,2

a) Ensaios em soluções puras de nitrato de potássio

b) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

c) Respostas para $a_{K^+} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ M lidas da calibração e relativas ao eléctrodo de referência utilizado

que, para cada unidade, a reprodutibilidade dos valores do potencial ao longo de um dia de trabalho é inferior a 1 mV, desde que as soluções em que são mergulhados não afectem profundamente a composição da membrana.

A reprodutibilidade dos valores dos potenciais é muito menor quando os eléctrodos são utilizados na presença de interferentes, mesmo após se terem condicionado de novo, durante algum tempo, em soluções de catião potássio.

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção

Pelo traçado das curvas de calibração das unidades construídas é possível concluir que, para os eléctrodos construídos, o limite inferior de resposta linear é de cerca de 5×10^{-5} M e o limite inferior de detecção é de cerca de 10^{-5} M, (fig. 3.2.1.1) não se tendo observado nenhuma variação destes parâmetros ao longo do tempo de vida do eléctrodo: um conjunto de eléctrodos que foi ensaiado quase diariamente ao longo do seu tempo de vida (16 dias) apresentou sempre os mesmos valores para os parâmetros.

Os valores obtidos para o limite inferior de resposta linear dos eléctrodo sensíveis a catião potássio estudados, são melhores que os obtidos para outros eléctrodos construídos por outros processos mas que usam também como sensor o tetra-p-clorofenilborato de potássio, designadamente valores de cerca de 10^{-4} M referido por Simon |6| e Moody e Thomas |28, 29| ou, ainda, 5×10^{-4} M, indicado por Baum |30|. Estes valores do limite inferior de resposta linear superiores ao que se obteve no presente trabalho poderão, porém, resultar do facto dos autores terem usado eléctrodos de referência sem dupla junção, ocorrendo, consequentemente, contaminação significativa da solução para concentrações muito baixas do ião principal. Este risco é reconhecido por Baum |30|, que diz ter efectuado as medidas de diferença do potencial sem

agitar a solução para não aumentar a contaminação da solução pelo eléctrodo saturado de calomelanos utilizado no ensaio.

Para efeitos de comparação dos valores do limite inferior de resposta linear, os eléctrodos com sensor diferente do utilizado neste trabalho podem dividir-se em dois grupos: os que usam o tetrafenilborato de potássio como sensor que apresentam valores mais elevados do limite inferior de resposta linear como 3×10^{-4} M, indicado por Suenaga |25|, ou 2×10^{-4} M, obtido por Liteanu |26|; e os que utilizam éteres de coroa ou valinomicina como sensor que apresentam geralmente uma zona mais extensa de resposta nernstiana, que se estende até cerca de 10^{-5} M |4-7, 10, 21, 23|, embora, para este mesmo caso, haja autores que indiquem valores ligeiramente mais elevados |7, 15-17, 34|.

Declive

O valor deste parâmetro para os eléctrodos construídos é de cerca de 55 ± 1 mV por década de concentração, não variando significativamente entre as várias unidades construídas e mantendo-se sem grandes alterações durante todo o tempo de vida do eléctrodo.

O valor deste parâmetro e suas variações ao longo do tempo encontrados na literatura para outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor são semelhantes aos que se obtiveram para os eléctrodos com suporte de resina condutora agora preparados. Com fins meramente comparativos, pode-se referir que para eléctrodos de origem comercial de utilização bastante generalizada, como seja o eléctrodo da marca Philips 561 K e Orion 93-19, os fabricantes prevêm respectivamente valores e oscilações de 56 ± 3 mV/década |57| e 56 ± 2 mV/década |50|.

A diminuição do declive constitui um sintoma de que a membrana começa a perder as suas características de respos

ta é devida à perda de sensor pela membrana e foi diagnosticada por Moody e Thomas |29|, ao estudarem o comportamento de um eléctrodo sensível ao catião de potássio construído pelo processo convencional, com o mesmo sensor que os eléctrodos com suporte de resina condutora presentemente descritos; para comprovarem o fenómeno estes autores deixaram uma membrana mergulhada em água (cerca de 10 cm^3) e mediram, 4 dias depois, a concentração de catião potássio em solução, tendo encontrado um valor de cerca de 10^{-4} M.

3.2.2 - TEMPO DE VIDA

Os resultados típicos contidos na Tabela 3.2.1.1 representam o comportamento de bastantes eléctrodos construídos durante este trabalho e permitem concluir que o tempo de vida deste tipo de eléctrodos oscila entre 15 a 20 dias. As ligeiras diferenças de duração entre as várias unidades são facilmente atribuíveis à diferença de profundidade das cavidades talhadas no suporte de resina condutora, que origina diferenças de espessura da membrana, e, consequentemente, da respectiva quantidade de sensor.

O tempo de vida relativamente curto destes eléctrodos não constitui, porém, qualquer limitação à sua utilização, uma vez que o processo de construção permite uma substituição fácil da membrana (ver 2.1); assim, quando a membrana perde as características de funcionamento pode ser fácilmente retirada e substituida.

No seu estudo sobre a construção de eléctrodos com este sensor pelo processo agora considerado convencional, Moody e Thomas |29| construiram eléctrodos com três proporções diferentes de líquido permutador e PVC na membrana, que comparadas com as usadas na presente construção de eléctrodos com suporte de resina condutora eram menores, iguais ou maio

res, resultando respectivamente eléctrodos com tempos de vida de 1 a 3, de 4 a 8 ou de 8 a 14 dias. Pelos valores apontados, parece nítido que o processo de construção presentemente descrito origina eléctrodos de tempo de vida mais longo que os eléctrodos construídos pelo processo convencional. Este facto entende-se porque a perda de características de funcionamento se deve à perda de sensor disperso na matriz de PVC, e esta, ocorre pelas duas faces da membrana nos eléctrodos de construção convencional, ao passo que nos eléctrodos com suporte de resina condutora não há perdas pela face interior da membrana; esta funciona, por isso, como um reservatório para alimentação da superfície de contacto com a solução.

Deve referir-se, também, que os eléctrodos selectivos para catião potássio que usam como sensor a valinomicina apresentam, em condições comparáveis, durabilidade mais extensa do que os que usam o tetra-p-clorofenilborato de potássio |29|.

3.2.1 - CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DE RESPOSTA

Para os ensaios efectuados em condições estáticas, isto é, em que se mantém o eléctrodo mergulhado em solução, e se altera progressivamente, no sentido crescente, a respectiva concentração do ião principal, na zona de resposta nernstiana o valor do potencial dos eléctrodos demora cerca de 0,5 minutos para atingir um potencial constante (a menos de ± 0,2 mV). A fig. 3.2.3.1 reproduz o registo automático das variações de potencial de um eléctrodo nestas condições. A figura evidencia pequena subidas de potencial, aparentemente anormais, antes da estabilização do potencial; isto deve-se, provavelmente, a aumentos localizados de concentração, no momento de adição da solução mais concentrada, que o eléctrodo detecta e acompanha, devido à sua elevada velocidade de resposta.

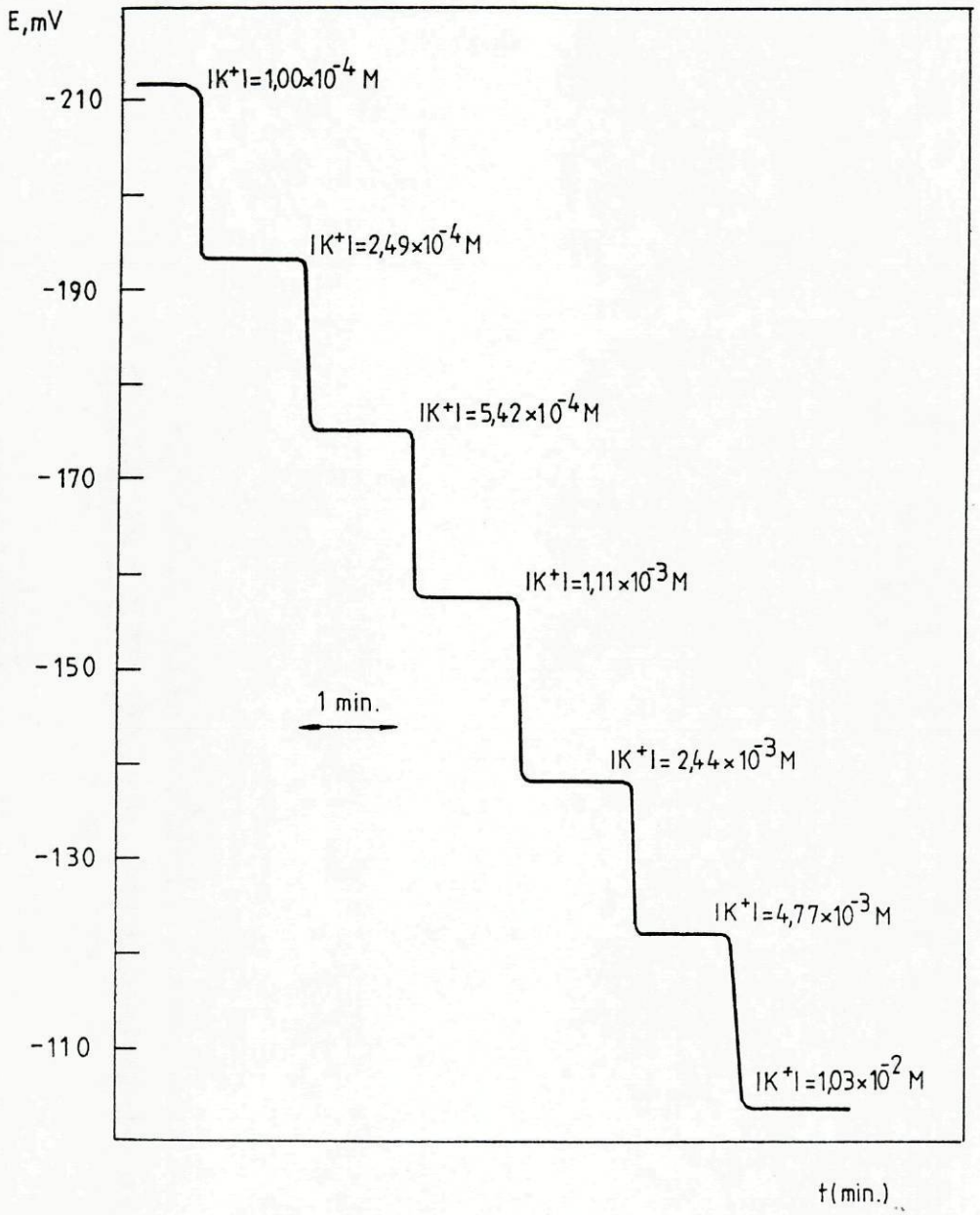


Fig. 3.2.3.1- Variação no tempo do potencial de um eléctrodo sensível ao catião potássio quando se altera a concentração de catião entre os valores indicados, por adição de solução padrão de nitrato de potássio

Noutras condições experimentais, a velocidade de resposta dos eléctrodos não é tão rápida, designadamente quando as variações ocorrem no sentido decrescente das concentrações, na zona de resposta não nernstiana, ou quando se efectuam determinações pelo método das soluções separadas. Estas duas últimas situações podem ser ilustradas pelos resultados incluindos na fig. 3.2.1.1 onde se registam, para cada ponto da curva de calibração, os intervalos de tempo que foi necessário aguardar para o eléctrodo atingir um potencial estável a menos de ± 0,5 mV durante 1 minuto, concluindo-se que a velocidade de resposta é cerca de 2 minutos para concentrações inferiores mais próximas do limite inferior de resposta linear, e de cerca de 1 minuto para soluções de concentração superior.

Quando os eléctrodos são retirados de uma solução mais concentrada para outra mais diluída, a sua velocidade de resposta, além de depender das características intrínsecas do eléctrodo, é também condicionada pela forma e o tempo durante o qual os eléctrodos são lavados antes de serem mergulhados na solução mais diluída. Esta lavagem pode atenuar o efeito provocado por irregularidades existentes, por exemplo, na zona de contacto da membrana com a parede do eléctrodo, onde poderão ficar retidos restos da solução mais concentrada.

Não se encontram na literatura valores que permitam estabelecer comparações detalhadas entre a velocidade de resposta dos eléctrodos descritos neste trabalho e outros eléctrodos também sensíveis ao catião potássio. Experiências conduzidas por Simon |6| de forma semelhante à presente, indicam, para um eléctrodo com sensor de valinomicina, uma velocidade de resposta de cerca de 30 segundos, enquanto que os tempos registados por Moody e Thomas |29| para o tempo de estabilização dos potenciais correspondentes aos pontos experimentais do traçado de uma recta de calibração não diferem significativamente dos obtidos neste trabalho em idêntico traça

do (fig. 3.2.1.1); contudo, esta última comparação deve ser encarada com reservas, uma vez que os autores não indicam claramente qual o critério de estabilidade considerado para a determinação do tempo de resposta.

3.2.4 - INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

O traçado dos diagramas de Reilley para soluções de diferentes concentrações do catião potássio mostra que os eléctrodos construídos apresentam uma zona extensa (e razoavelmente independente da concentração do ião principal), em que as variações de pH da solução não provocam qualquer alteração do respectivo potencial (fig. 3.2.4.1). O limite superior do patamar operacional ocorre aproximadamente a pH = 11 e é praticamente independente da concentração do catião potássio. enquanto que o limite inferior ocorre a pH $\simeq$ 3,5 quando a concentração de catião potássio é da ordem de 10^{-2} ou 10^{-3} M e a pH $\simeq$ 4,5 para uma concentração de cerca de 10^{-4} M.

Este comportamento é comparável com o obtido por Moody e Thomas |28, 29| para eléctrodos com solução de referência interna construídos pelo processo convencional com o mesmo sensor que se utilizou neste trabalho: estes autores obtiveram um patamar operacional de 3 a 12 unidades de pH, para uma solução 0,1 M do ião principal; contudo, o diagrama de Reilley apresentado em |29| mostra oscilações acentuadas de potencial ao longo da zona que se terá de considerar ser o patamar operacional. Usando um eléctrodo da marca Corning, em que o sensor é suportado numa placa porosa, Baum |30| efectuou também este tipo de estudo, mas numa zona restrita de pH, entre entre 3 e 9 unidades; este eléctrodo apresentou, nesta zona, um comportamento também semelhante ao do presente eléctrodo com suporte de resina condutora.

Quando a extensão do patamar operacional, não pare

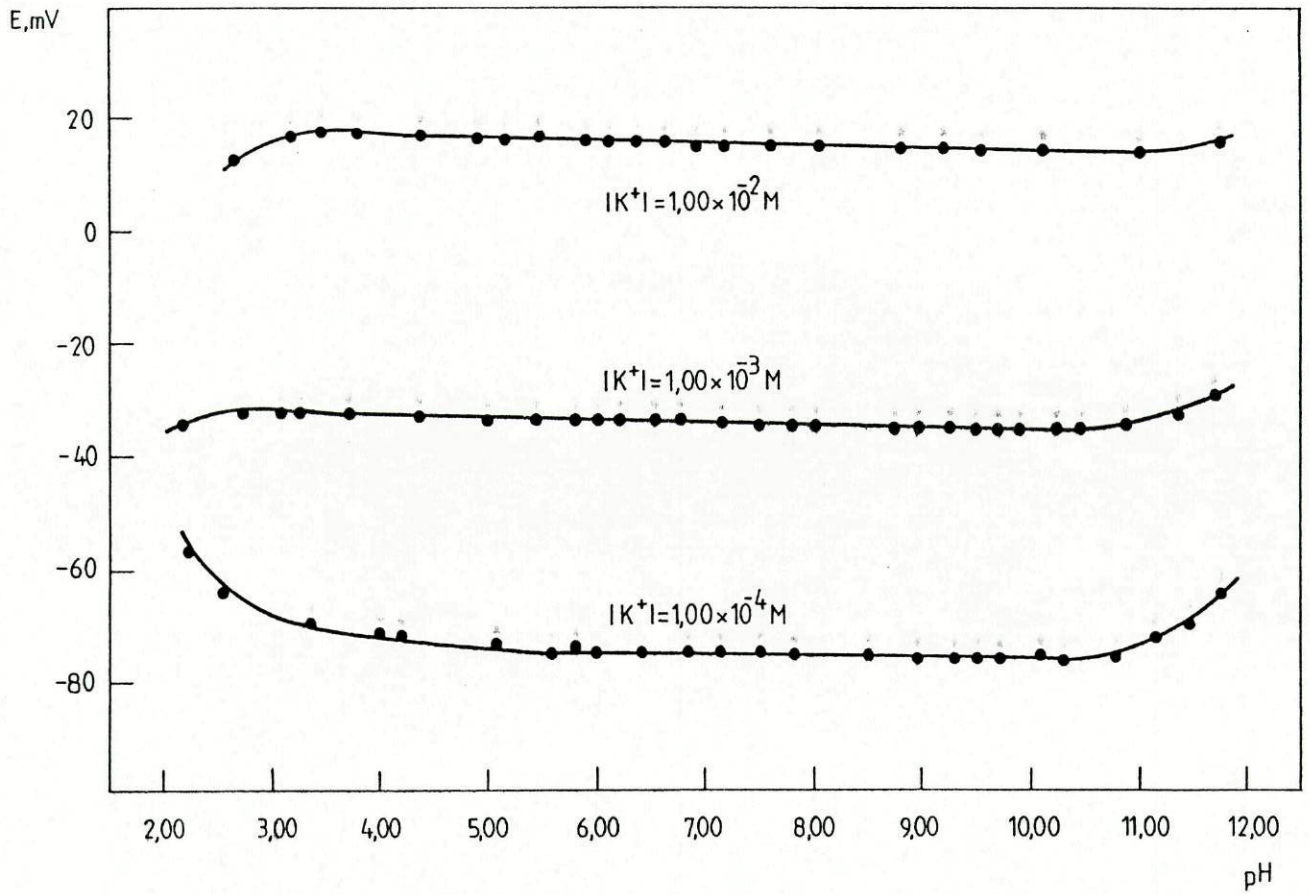


Fig. 3.2.4.1- Variação com o pH do potencial de um eléctrodo sensível ao catião potássio quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações do ião principal

ceram observar-se diferenças entre os eléctrodos construídos com tetra-p-clorofenilborato ou valinomicina como sensor; de facto, Ruzicka |4|, para um eléctrodo da marca Philips, e Pungor e Simon |10|, para um eléctrodo em que o suporte era a borracha de silicone, ambos com o último tipo de sensor, relatam que o patamar operacional também se situa entre aproximadamente 3 e 10 unidades, e que a sua extensão não depende muito da concentração de catião potássio para um intervalo de concentrações semelhante ao que se estudou no presente trabalho.

3.2.5 - INTERFERÊNCIAS

Interferências catiónicas

As determinações de coeficientes de selectividade potenciométricos referentes a interferências de catiões foram efectuadas pelo método das soluções separadas (Tabela 3.2.5.1) para diferentes valores da concentração. Observou-se, invariavelmente, um decréscimo dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos com a diminuição da concentração.

Os valores encontrados para os coeficientes de selectividade permitem prever, para o eléctrodo construído, inúmeras aplicações analíticas, mas o valor deste parâmetro relativamente à interferência por catião sódio, não é suficientemente baixo para possibilitar a sua utilização sem restrições em situações em que a concentração deste catião seja muito elevada, como é o caso, por exemplo, do soro sanguíneo.

Há outros resultados contidos na Tabela 3.2.5.1 que merecem comentários. Por exemplo, obteve-se um valor elevado para a interferência do catião tálio(I), provavelmente devida à formação do tetra-p-clorofenilborato de tálio.

Por outro lado, os valores obtidos para os coefi-

Tabela 3.2.5.1

Coeficientes de selectividade potenciométricos, $K^{POT}_{K,X}$ para os eléctrodos selectivos de catião potássio[a]

Interferente X	$\log K^{POT}_{K,X}$ b)			$K^{POT}_{K,X}$ b)		
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
H^+	-1,39±0,08	-1,87±0,03	-1,98±0,02	$3,7\times10^{-2}\pm5\times10^{-3}$	$1,3\times10^{-2}\pm1\times10^{-3}$	$1,04\times10^{-2}\pm7\times10^{-4}$
Na^+	-1,53±0,05	-2,00±0,04	-2,10±0,04	$3,0\times10^{-2}\pm3\times10^{-3}$	$1,01\times10^{-2}\pm9\times10^{-4}$	$7,9\times10^{-3}\pm7\times10^{-4}$
Li^+	-1,87±0,02	-2,65±0,06	-3,01±0,08	$1,33\times10^{-2}\pm8\times10^{-4}$	$2,2\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$	$9\times10^{-4}\pm3\times10^{-4}$
NH_4^+	-0,63±0,07	-0,71±0,01	-0,71±0,01	$2,4\times10^{-1}\pm4\times10^{-2}$	$1,96\times10^{-1}\pm5\times10^{-3}$	$1,92\times10^{-1}\pm5\times10^{-3}$
Tl^+	1,36±0,02	1,35±0,02	1,28±0,02	23±1	23±1	19±2
Mg^{2+}	-2,96±0,04	-3,21±0,06	-3,29±0,06	$1,1\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$	$6,1\times10^{-4}\pm8\times10^{-5}$	$5,1\times10^{-4}\pm7\times10^{-5}$
Ca^{2+}	-2,77±0,06	-2,96±0,07	-3,02±0,08	$1,6\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$	$1,1\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$	$1,0\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$
Sr^{2+}	-2,71±0,06	-2,92±0,07	-2,97±0,08	$2,0\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$	$1,2\times10^{-3}\pm2\times10^{-4}$	$1,1\times10^{-3}\pm2\times10^{-4}$
Ni^{2+}	-3,01±0,03	-3,24±0,04	-3,23±0,05	$9,8\times10^{-4}\pm7\times10^{-5}$	$5,8\times10^{-4}\pm4\times10^{-5}$	$5,9\times10^{-4}\pm7\times10^{-5}$
Ba^{2+}	-2,53±0,06	-2,65±0,06	-2,62±0,06	$3,0\times10^{-3}\pm4\times10^{-4}$	$2,2\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$	$2,4\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$
Cu^{2+}	-2,43±0,07 c	-2,71±0,09 c	-2,9±0,1 c	$3,8\times10^{-3}\pm7\times10^{-4}$ c	$2,0\times10^{-3}\pm4\times10^{-4}$ c	$1,2\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$ c
Zn^{2+}	-3,08±0,09 c	-3,4±0,1 c	-3,5±0,1 c	$8\times10^{-4}\pm1\times10^{-4}$ c	$4\times10^{-4}\pm1\times10^{-3}$ c	$4\times10^{-4}\pm1\times10^{-4}$ c

a) Determinações efectuadas pelo método das soluções separadas à concentração indicada quer para o interferente quer para o ião principal

b) Valor médio de 8 valores obtidos em duas determinações com 4 eléctrodos excepto para os valores indicados com c)

c) Valor médio de 8 valores obtidos com 8 eléctrodos

cientes de selectividade potenciométricos relativamente aos catiões cobre(II) e zinco(II), por serem muitos pequenos, podem iludir quanto à importância da interferência destas espécies. Efectivamente, quando unidades do eléctrodo foram postas em contacto com soluções de um destes catiões, a qualidade da sua resposta foi afectada e só recuperaram as suas características de funcionamento depois de um condicionamento muito prolongado, o que sugere uma dependência significativa de factores cinéticos. Esta característica, particularmente interessante, não parece ter sido detectada para outros eléctrodos com o mesmo sensor, embora um efeito semelhante tenha sido observado por Freiser |4| para um eléctrodo de fio de platina recoberto com sensor de valinomicina dispersa numa película de PVC; não se pode, porém, estabelecer grande paralelismo entre os dois casos, uma vez que há diferenças entre os mecanismos de funcionamento dos sensores, os solventes mediadores utilizados, e os suportes usados na construção.

Relativamente aos restantes interferentes, verificou-se que as unidades ensaiadas recuperaram muito razoavelmentes as suas características de funcionamento depois de condicionadas cerca de meia hora no ião principal; por exemplo, retomaram aproximadamente o mesmo valor de potencial que apresentavam antes de serem colocadas em contacto com as espécies interferentes, observando-se diferenças apenas de 3 a 4 mV entre rectas de calibração traçadas antes e depois do eléctrodo ser posto em contacto com os iões interferentes.

Na Tabela 3.2.5.2 comparam-se os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos obtidos com os recolhidos da literatura para os vários eléctrodos sensíveis ao catião potássio; pode-se concluir que a selectividade dos eléctrodos construídos relativamente aos diferentes iões é semelhante, ou mesmo melhor, que a obtida com outros eléctrodos sensíveis a catião potássio, excepto quando o sensor usado é a valinomicina. Neste último caso a selectividade é geralmen

Tabela 3.2.5.2

Comparação dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos para eléctrodos com suporte de resina condutora com os valores referidos na literatura para outros eléctrodos sensíveis a catião potássio

	Eléctrodo de resina condutora[a]			[2][b]	[4][c]	[34][d]	[25][e]
X	10^{-3}M	10^{-2}M	10^{-1}M				
Na^+	$3,0x10^{-2}$	$1,01x10^{-2}$	$7,9x10^{-3}$	$2,1x10^{-2}$	10^{-3}	$2,2x10^{-4}$	$4,4x10^{-2}$
Li^+	$1,33x10^{-2}$	$2,2x10^{-3}$	$9x10^{-4}$	$1,7x10^{-2}$	10^{-3}	$2,5x10^{-4}$	$6,0x10^{-3}$
NH_4^+	$2,4x10^{-1}$	$1,96x10^{-1}$	$1,92x10^{-1}$	2,2	$1,2x10^{-2}$	$1,4x10^{-2}$	$3,7x10^{-1}$
Mg^{2+}	$1,1x10^{-3}$	$6,1x10^{-4}$	$5,1x10^{-4}$	-	$<10^{-3}$	-	$2,6x10^{-4}$
Ca^{2+}	$1,6x10^{-3}$	$1,1x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	-	$<10^{-3}$	$2,4x10^{-4}$	$4,6x10^{-4}$
Ba^{2+}	$3,0x10^{-3}$	$2,2x10^{-3}$	$2,4x10^{-3}$	-	-	-	$7,6x10^{-4}$

Tabela 3.2.5.2 (continuação)

X	[21][f]	[17][g]	[32][h]	[29][i]
Na^+	$2,6x10^{-4}$	$5,4x10^{-5}$	$5,2x10^{-5}$	$5x10^{-2}$ (10^{-1}M)
Li^+	$1,0x10^{-4}$	$1,6x10^{-4}$	$4,0x10^{-5}$	$8,2x10^{-2}$ (10^{-1}M)
NH_4^+	$8,7x10^{-3}$	$1,8x10^{-2}$	$7,9x10^{-3}$	$4,08x10^{-1}$ (10^{-2}M)
Mg^{2+}	-	-	-	$8,02x10^{-4}$ (10^{0}M)
Ca^{2+}	-	-	$9,1x10^{-5}$	$2,45x10^{-2}$ (10^{-2}M)
Ba^{2+}	-	-	-	$1,34x10^{-2}$ ($5x10^{-3}$M)

a) Valores recolhidos da tabela 3.2.5.1
b) Sensor de hexacianoferrato de zinco e potássio em PVC; método das soluções separadas (10^{-1})M
c) Sensor de valinomicina em di-n-decilftalato suspenso em PVC; método das soluções misturadas
d) Sensor de valinomicina em em difenileter (eléctrodo Philips); método não especificado
e) Sensor de tetrafenilborato de potássio em nitrobenzeno; método das soluções separadas (10^{-1})M
f) Sensor de bis-benzo-15-coroa-5 em di-n-butilftalato; método não especificado
g) Sensor de valinomicina em difenileter e dipentilftalato; método das soluções misturadas, concentração do interferente não especificado
h) Sensor de valinomicina em di-n-octiladipato; método das soluções misturadas (10^{-1}M)
i) Sensor da marca Corning 477317 em PVC; método das soluções misturadas; as diferentes concentrações fixadas para o interferente são indicadas dentro de parentesis

te superior, designadamente em relação ao catião sódio, para o qual é cerca de 100 vezes maior; esta observação concorda com uma outra feita por Simon |6|, num estudo comparativo de microeléctrodos em que se usou como sensores a valinomicina e o tetra-p-clorofenilborato de potássio, alternativamente.

A semelhança entre valores obtidos para os eléctrodos com suporte de resina condutora e os referidos por Moody e Thomas |29| para um eléctrodo de construção convencional com o mesmo sensor indica que o processo de construção desenvolvido neste trabalho, tal como seria de esperar, não afecta os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos do sensor quando usado disperso numa membrana de PVC.

Interferências aniónicas

Além do estudo da extensão das interferências catiónicas, de esperar num eléctrodo sensível a uma espécie catiónica, estudou-se, também, o eventual efeito de espécies aniónicas na resposta do eléctrodo. Para isso, efectuou-se o traçado de uma recta de calibração à custa de soluções diversas, preparadas a partir de diferentes sais de potássio (fig. 3.2.5.1). Não se detectou, para as condições experimentais utilizadas, qualquer comportamento anómalo: o eléctrodo apresentou comportamento nernstiano num intervalo de concentrações semelhante ao obtido quando a calibração foi realizada com soluções puras de nitrato de potássio; a velocidade de resposta e a estabilidade respectiva foram também semelhantes nos dois casos. Este comportamento é análogo ao encontrado por Moody e Thomas |29|, na calibração do eléctrodo sensível a catião potássio por eles construído com o mesmo sensor com soluções de cloreto de potássio, sulfato de potássio e nitrato de potássio.

Com eléctrodos com sensor de valinomicina, experiências deste tipo |58, 59| mostraram qua alguns aniões lipofílicos, como, por exemplo, picrato e tiocianato, interferem na

resposta do eléctrodo. O fenómeno deve-se ao facto de estes aniões penetrarem na membrana; o efeito pode ser minorado pela incorporação nesta de um outro anião lipofílico, como o tetrafenilborato, mas este procedimento tem a contra indicação de provocar diminuição de selectividade relativamente ao catião sódio.

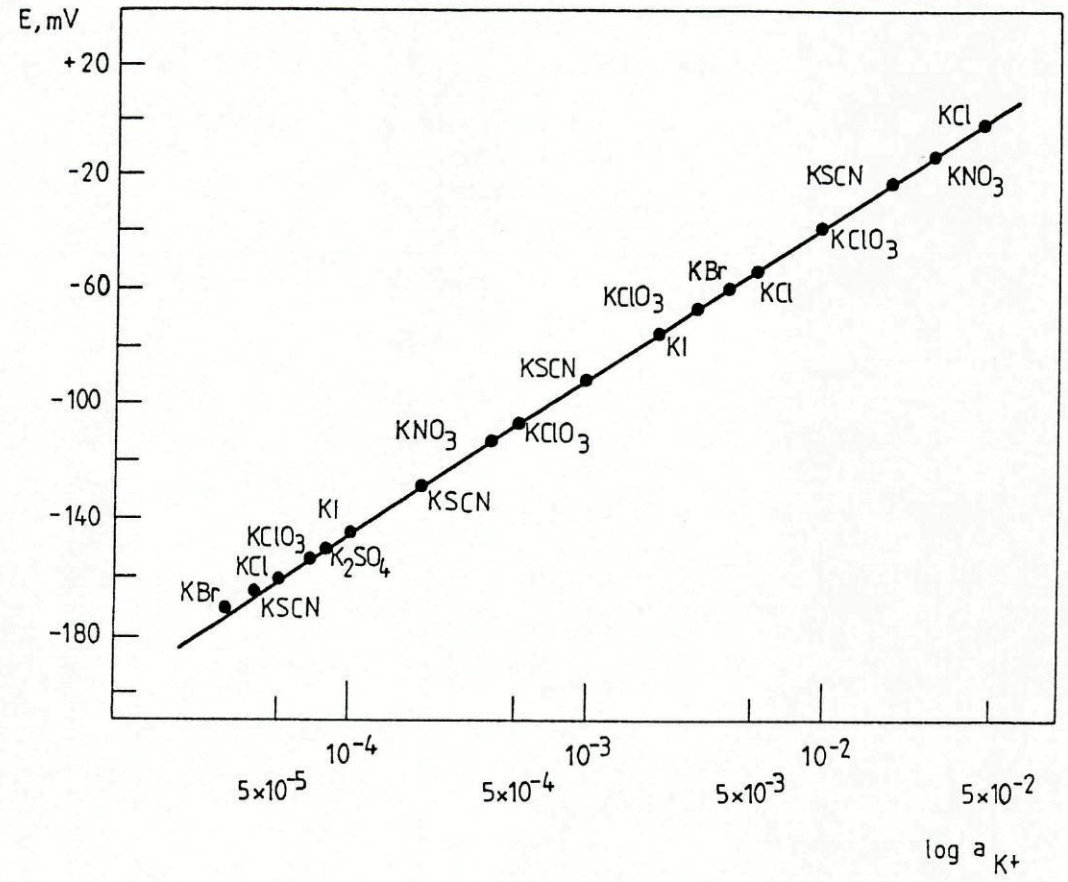


Fig. 3.2.5.1- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao catião potássio, obtida com soluções puras de vários sais do ião principal

3.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos mostram que o processo desenvolvido para a construção de eléctrodos selectivos de condutor móvel sem solução de referência interna é adequado à construção de eléctrodos sensíveis a catião potássio com sensor de tetra-p-clorofenilborato de potássio. É de prever que o processo também possa ser usado na construção de eléctrodos com valinomicina como sensor, dada a existência de um certo paralelismo entre o processo que se desenvolveu e o usado por Hulanicki |32, 56|, que construiu eléctrodos com contactos directos de prata metálica, entre os quais se inclui o de valinomicina.

As características de funcionamento do eléctrodo obtido no presente trabalho são bastante boas e competem favoravelmente com as que apresenta o eléctrodo construído por Moody e Thomas |29| pelo processo convencional, o qual usa precisamente o mesmo sensor e é, tanto quanto se julga, o primeiro eléctrodo em que um sensor de potássio foi imobilizado numa membrana plástica.

3.4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Z. Stefanec e W. Simon, **Microchem. J., 12**, 125 (1967)

[2] A.G. Foog, A.S. Pathan e D.T. Burns, **Anal. Lett., 539**, (1979)

[3] E. Eyal e G.A. Rechnitz, **Anal. Chem., 33**, 1090 (1971)

[4] R.W. Catrall, S. Tribuzio e H. Freiser, **Anal. Chem., 46**, 2223 (1974)

[5] J. Petranek e O. Ryba, **Talanta, 23**, 158 (1976)

[6] W. Simon e M. Oehme, **Anal. Chim. Acta, 86**, 21 (1976)

[7] M. Semler e H. Adametzora, **Pure Appl. Chem., 44**, 613 (1975)

[8] O. Ryba e J. Petranek, **J. Electroanal. Chem., 67**, 321 (1976)

[9] W. Simon, **Science and Industry, 8**, 1 (1976)

[10] J. Pick, K. Toth, E. Pungor, M. Vasak e W. Simon, **Anal. Chim. Acta, 64**, 477 (1973)

[11] M. Thompson, V.J. Krull e P.J. Worsfold, **Talanta, 26**, 1015 (1979)

[12] C.C. Wen, I. Lauks e J. N. Zemel, **Thin Solid Films, 70**, 333 (1980)

[13] R.W. Catrall e K. T Fong, **Talanta, 25**, 541 (1978)

[14] D.M. Baud, J. Kratochvil, P.A.P. Wilson e T. Treasure, **Analyst, 103**, 246 (1978)

[15] V. Friedler e J. Ruzicka, **Anal. Chim. Acta, 67**, 179 (1973)

[16] A. Hulanicki, M. Trojanowicz e E. Pobozy, **Analyst, 107**, 1356 (1982)

[17] J.J. Griffin e G. D. Christian, **Talanta, 30**, 201 (1983)

[18] E. Eyal e G.A. Rechnitz, **Anal. Chem., 44**, 370 (1972)

[19] O. Ryba e J. Petranek, **Anal. Chim. Acta, 72**, 375 (1974)

[20] J. Petranek e O. Ryba, IUPAC, **International Symposium on Ion Selective Electrodes**, paper 3, Cardiff (1973)

[21] K.W. Fung e K.H. Wong, **J. Electronal. Chem., 111**, 359 (1980)

[22] K. Kimura, T. Maeda, H. Tamura e T. Shono, **J. Electroanal. Chem., 95,** 91 (1979)

[23] M. Yamauchi, A. Jio e N. Ishibashi, **Anal. Chim. Acta,136**, 399 (1982)

[24] E. Pretsch, R. Buchi, D. Ammann e W. Simon, **Analytical Chemistry, Essays in Memory of Andress Ringbom**, Pergamon Press, Nova Iorque (1977)

[25] A. Tateda, A. Matsubara e T. Suenaga, **Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University, Serie C, Chemistry, 9** 9 (1974)

[26] E. Horpitean, C. Liteanu e E. Stefaniga, **Rev. Roum. Chim., 19**, 1651 (1974)

[27] G. Baum e M. Lynn, **Anal. Chim. Acta, 65**, 393 (1973)

[28] J.E.W. Davies, G.J. Moody, W.M. Price e J.D.R. Thomas, IUPAC, **International Symposium on Ion Selective Electrodes**, paper 16, Cardiff (1973)

[29] J.E.W. Davies, G.J. Moody, W.M. Price e J.D.R. Thomas, **Lab. Practice, 22**, 20 (1973)

[30] W. M. Wise, M.J. Kurey e G. Baum, **Clin. Chem.,16**, 103 (1970)

[31] I. Sekerka e J. Lechner, **Anal. Lett., 7**, 463 (1974)

[32] M. Trojanowicz, Z. Augustowska, W. Matuzewski, G. Moraczewska e A. Hulanicki, **Talanta, 29**, 113 (1982)

[33] H.B. Jenny, C. Riess, D. Ammann, B. Magyar, R. Asper e W. Simon, **Mikrochim. Acta, I**, 309, (1980)

[34] S.M. Hammond e P.A. Lambert, **J. Electroanal. Chem., 53**, 155 (1974)

[35] J.L. Walker, **Anal. Chem., 43**, 89A (1971)

[36] A. Haemmerli, J. Janata e H.M. Brown, **Anal. Chem., 52**, 1179 (1980)

[37] H. Freiser, **Research and Development, December,** 28 (1976)

[38] R.A. Robinson e A.K. Covington, **Anal. Chim. Acta, 78**, 219 (1975)

[39] H. Dahms, R. Rock e D. Seligson, **Clin. Chem.,14**, 859 (1968)

[40] A.D. Hirst, P. Gay, P. Richardson e P.J.N. Howorth, **National Bureau of Standards, Special Publications 450**, Proccedings of a Workshop on pH and Blood Gases held at NBS, Gaithersburg (1975)

[41] M.S. Moham e R.G. Bates, **National Bureau of Standards, Special Publications 450**, Proccedings of a Workshop on pH and Blood Gases held at NBS, Gaithersburg (1975)

[42] J.H. Ladeuson, **Clin. Chem.,23**, 1912 (1977)

[43] J.H. Ladeuson, **Clin. Chem.,25**, 757 (1979)

[44] D.D. Koch e J. H. Ladenson, **Anal. Chem, 55**, 1807 (1983)

[45] A. Pelleg e G.B. Levy, **Clin. Chem.,21**, 1572 (1975)

[46] T.A. Blumfeld e B. Griffith, **Clin. Chem.,26**, 1883 (1980)

[47] M. Kawamura, K. Okamoto, J. Okamoto e T. Kashima, **Annu. Rep. Kyoritsu Coll. Pharm.**, **25**, 1 (1980)

[48] E. Chamberland, **Commun. in Soil Science and Plant Analysis, 8**, 573 (1977)

[49] **Handbook of Electrode Technology**, Orion Research Inc. (1982)

[50] **Orion Guide to Ion Analysis**, Orion Research Inc. (1983)

[51] K. Vytras, V. Riha e S. Kotrly, **Sb. Ved. Pr.,Vys.Sk.Chemikotechnol.** Pardubice, **35**, 41 (1976)

[52] K. Vytras, **Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 42**, 3168 (1977)

[53] IUPAC, Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, Reccomendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, **Pure Appl. Chem.,48** 129 (1976)

[54] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões**, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U.P.) Lisboa (1978)

[55] R.W. Catrall e D.M. Drew, **Anal. Chim. Acta, 76**, 269 (1975)

[56] A. Hulanicki e M. Trojanowicz, **Anal. Chim. Acta, 87**, 411 (1976)

[57] **Ion Selective Measurement**, Pye Unicam Ltd., Cambridge (1981)

[58] J.H. Boles e R.P. Buck, **Anal. Chem., 45**, 2057 (1973)

[59] W.E. Morf, G. Kahr e W. Simon, **Anal. Lett., 7**, 9 (1974)

4 - ELÉCTRODO SENSÍVEL AO ANIÃO NITRATO

4.1 - INTRODUÇÃO

A extensão da utilização analítica de eléctrodos selectivos de iões depende naturalmente da possibilidade da potenciometria constituir uma alternativa favorável a outros métodos analíticos, nomeadamente os convencionais. O eléctrodo sensível ao anião nitrato constitui um exemplo desta situação, sendo um dos eléctrodos de utilização mais generalizada já que os processos convencionais de determinação deste anião se revestem de inúmeros inconvenientes. Pelo seu lado, o eléctrodo apresenta características de funcionamento muito razoáveis, designadamente quanto à selectividade, o que permite efectuar medições em numerosas matrizes sem se necessitar de efectuar uma preparação muito morosa das amostras.

Consequentemente este eléctrodo tem sido utilizado frequentemente na análise do anião nitrato: em águas de diversos tipos |1-5|, solos |3, 4, 6-8|, fertilizantes |5, 9--11|, extractos de plantas |3, 4, 6, 12|, banhos de recobri-

mento |13|, partículas atmosféricas |14|, fumo de cigarro |15|, nitritos |15, 16|, óleos |17|, produtos alimentares |18|; bem como na determinação de óxidos de azoto |15, 19-21|, e no estudo de processos de crescimento de bactérias |22|. Dadas as boas características de funcionamento do eléctrodo designadamente a estabilidade dos potenciais e a velocidade de resposta, foi também possível incorporá-los em sistemas de controle contínuo |12| e usá-los como detectores para análise por injecção em fluxo |8-10, 23|.

Em todas estas aplicações, os eléctrodos que têm sido mais utilizados são sem dúvida, o de marca Orion, modelo 92-07, cujo sensor é constituído pelo nitrato de tris (4,7--difenil-1,10 fenantrolina) níquel(II) (em p-nitrocimeno) |2| e, com menos frequência, o da marca Corning, modelo 476134, cujo sensor é o nitrato de tridodecilexadecilamónio (em n-nitrooctilfenileter) |24|.

Estes dois sensores utilizados nos eléctrodos das marcas Orion e Corning, são representativos da maioria dos sensores testados até ao momento na construção de eléctrodos sensíveis ao anião nitrato. Ao primeiro (marca Orion) correspondem os nitratos de complexos de fenantrolina ou de seus derivados com níquel |7, 25-29| ou ferro |30| e, ainda, os nitratos de complexos semelhantes com o 2,2'-dipiridilo e seus derivados, também com ferro |17|. Ao segundo (marca Corning) correspondem os nitratos de sais de amónio quaternário nomeadamente de tetraheptilamónio |31|, tridodecilhexadecilamónio |25, 28, 32|, tetraoctilamónio |26, 33|, tetradodecilamónio |26|, trioctilmetilamónio |19, 28, 34-39|, o último usado na maioria das vezes numa forma impura (Aliquat 336).

Na realidade, são poucas, e não muito bem sucedidas, as experiências efectuadas com outros tipos de sensores, como sejam o 1,4 difenil-3,5-endanilo-4,5-diidro-1,2,4-triazol (usado correntemente como reagente gravimétrico do nitrato |40|) e uma resina permutadora impregnada com nitrobenzeno

|41|, ou as que exploram os efeitos de absorção de nitrato pelo dietilditiocarbomato de prata |42|.

Os processos utilizados na construção dos vários eléctrodos sensíveis ao anião nitrato que têm sido montados foram, na generalidade, semelhantes aos usados na construção de outros eléctrodos de condutor móvel, predominando a opção pela imobilização do sensor em matriz de PVC, no seguimento do estudo inicial de Moody e Thomas |25, 32| sobre eléctrodos deste tipo construídos com sensores líquidos comerciais das marcas Orion e Corning.

No caso do anião nitrato, contrariamente ao que se observa para os eléctrodos sensíveis ao catião potássio e cálcio, não houve grande interesse pelos estudos da possibilidade de miniaturização, o que se compreende por, nos casos em que o eléctrodo sensível a nitrato tem sido usado, não surgirem limitações quanto ao volume de amostra a analisar, como acontece com alguns tipos de amostras biológicas em que têm interesse as determinações de catiões potássio e cálcio.

Nesta referência a eléctrodos de pequenas dimensões não se incluem os trabalhos que utilizam variantes do processo de construção de eléctrodos de fio recoberto |43|, como os usados por Freiser |19|, que recobriu um fio de platina com nitrato de trioctilmetilamónio imobilizado numa matriz de metacrilato, ou por Yanagisawa |39|, que imobilizou o mesmo sensor numa resina epoxy fixada num fio de cobre. Estes dois últimos trabalhos inserem-se numa linha mais geral de obtenção de eléctrodos sensíveis ao anião nitrato sem solução de referência interna prosseguida por diversos autores. Lindquist |29| usou uma mistura de cera e grafite como processo de imobilização do sensor num eléctrodo com contacto metálico directo não especificado. Hulanicki |2, 27| utilizou dois tipos de construção; no primeiro, o sensor era suportado por um pavio de fibra sintética contactado directamente por um fio de platina |2|; posteriormente |27| usou compressão para apli

car uma placa de prata sobre uma membrana preparada pelo processo convencional |25|. Tanaka |28| usou uma laca natural (Urushi) como suporte do sensor, sendo o contacto estabelecido por um disco de cobre.

Neste trabalho para se estudar a possibilidade de construir um eléctrodo de membrana de PVC com suporte de resina condutora sensível ao anião nitrato usou-se o sensor da marca Orion ref. 92-20-02 pelas razões já mencionadas na introdução (ver 1.1).

4.2 - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

4.2.1 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Nas figuras 4.2.1.1 e 4.2.1.2 são representados resultados típicos de calibrações de unidades construídas, obtidos em soluções de anião nitrato com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio (fig. 4.2.1.1) ou com força iónica não ajustada (fig. 4.2.1.2). A Tabela 4.2.1.1 diz respeito a calibrações sucessivas ao longo do tempo de vida de três unidades do eléctrodo, executadas diariamente, em duplicado, com intervalo de cerca de 6 horas, para a avaliação das respectivas características de funcionamento.

Reprodutibilidade entre as diferentes unidades e estabilidade de resposta

Durante todo o intervalo de tempo que duraram as experiências cujos resultados se apresentam na Tabela 4.2.1.1, os eléctrodos foram sempre mantidos a condicionar em nitrato de potássio 0,1 M e, sempre que retirados de uma solução mais concentrada para outra mais diluída, foram muito bem lavados com água desionizada e bidestilada. Nos primeiros tempos de vida, principalmente nos primeiros três dias após a sua construção, os eléctrodos apresentaram um certo deslizamento de potenciais, ocorrendo depois uma estabilização que se manteve até o eléctrodo perder as características de resposta.

As diferenças de valores de potencial observadas durante o período em que os eléctrodos foram controlados não se deve atribuir exclusivamente aos eléctrodos indicadores ensaiados, podendo haver uma contribuição dos eléctrodos de referência que foram usados sem serem submetidos a qualquer controle de potencial pelas razões já apresentadas (ver 2.3.1).

Por outro lado, é também notória a baixa de repro-

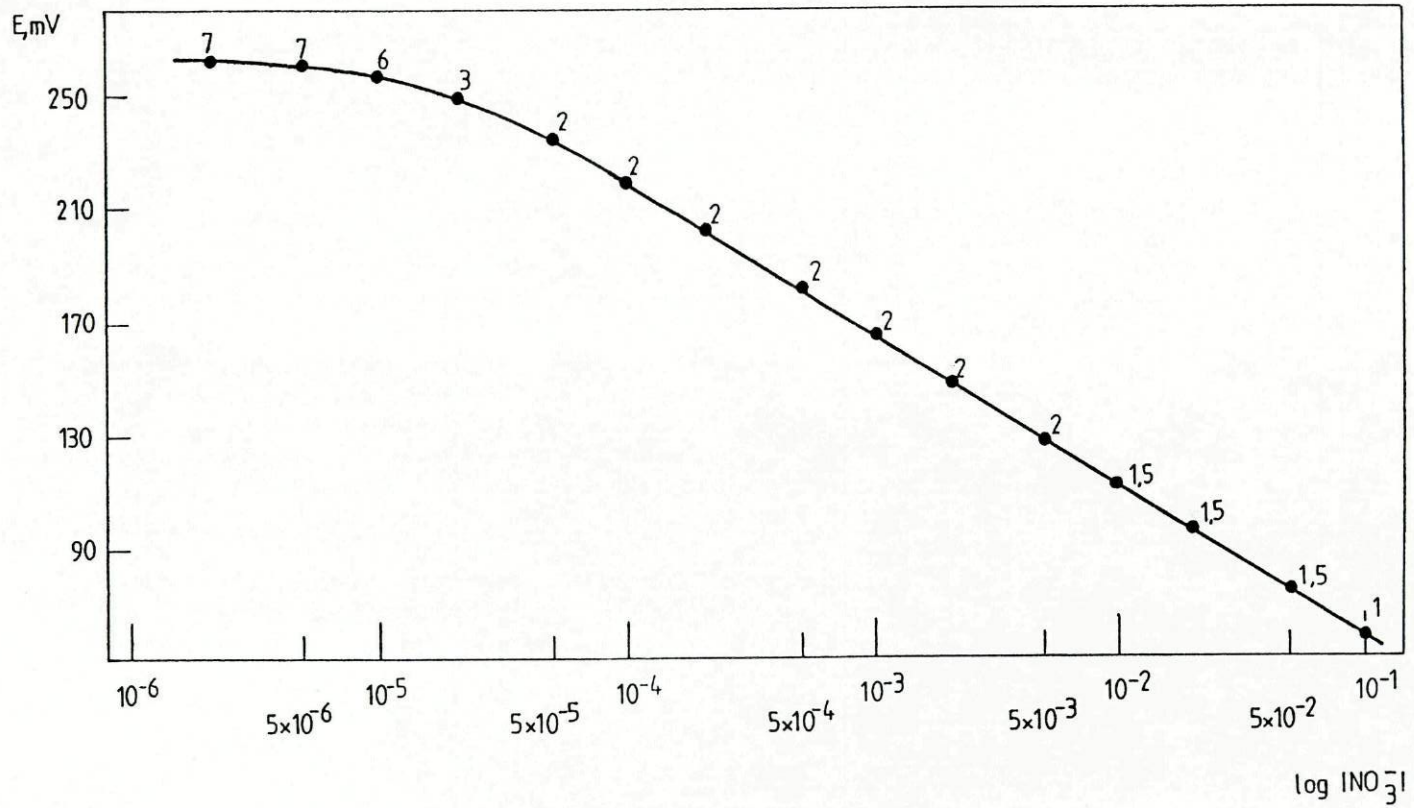


Fig. 4.2.1.1- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao anião nitrato (em soluções de I=0,1M, ajustada com sulfato de potássio); indica-se o tempo necessário (em minutos) para o potencial do eléctrodo atingir um valor estável (±0,5 mV/min.)

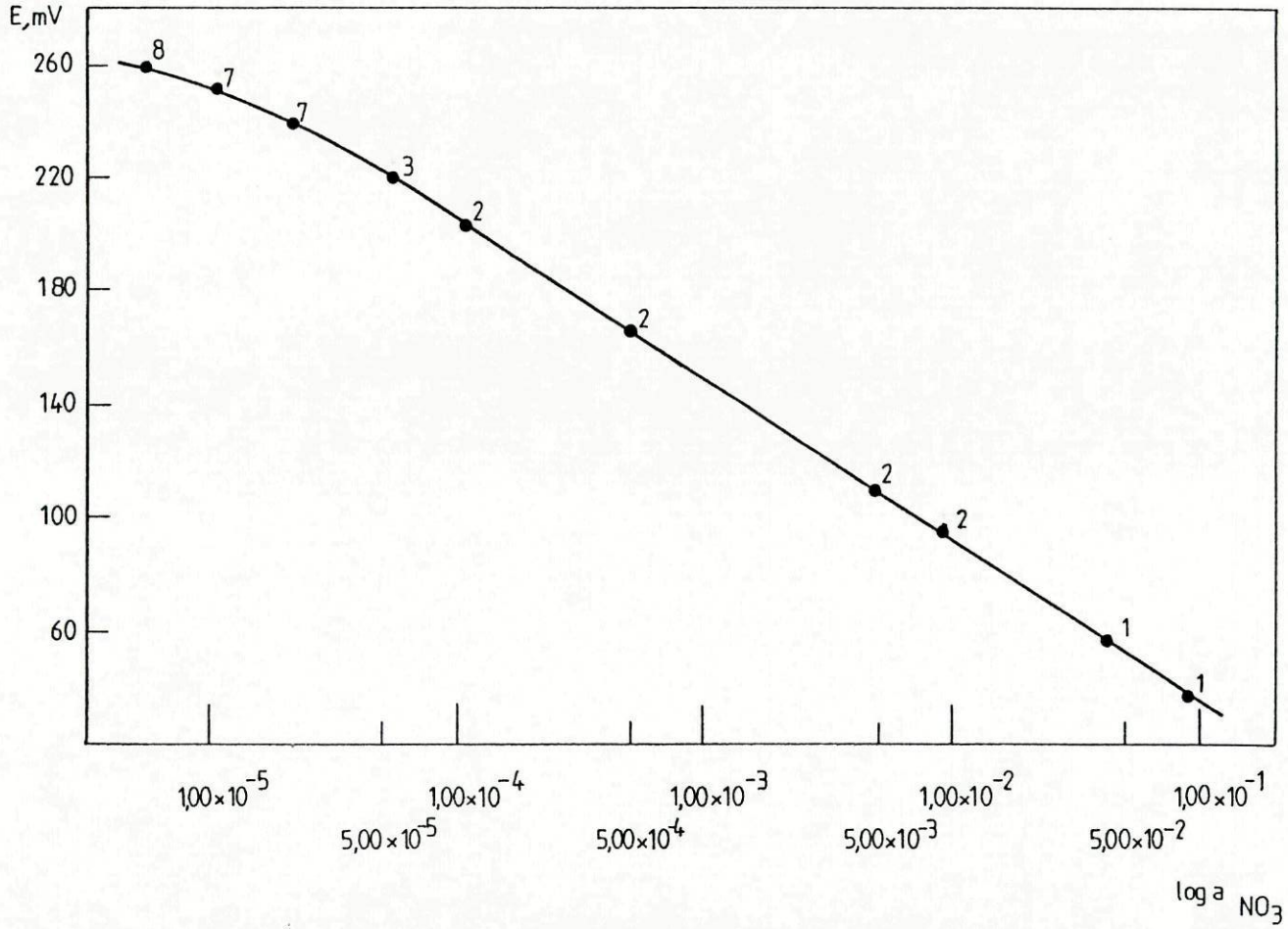


Fig. 4.2.1.2- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao anião nitrato em soluções puras de nitrato de potássio; indica-se o tempo necessário (em minutos) para o potencial do eléctrodo atingir um valor estável (±0,5 mV/min.)

Tabela 4.2.1.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a anião nitrato das unidades preparadas[a]

	Unidade A			Unidade B		
Tempo dias	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$
1	-57,5	0,99993	230,7	-56,9	0,99995	295,7
1	-57,0	0	230,4	-56,9	62	297,1
2	-57,8	8	213,6	-57,8	9	274,0
2	-57,2	9	213,0	-57,3	9	272,4
4	-57,2	7	204,0	-57,2	5	257,1
4	-56,9	6	204,5	-56,5	8	256,8
8	-56,8	8	190,4	-56,9	8	239,9
8	-56,8	8	190,0	-56,7	4	239,3
9	-56,8	6	190,2	-56,9	6	240,8
9	-56,8	5	190,3	-57,3	5	240,7
34	-54,8	5	188,4	-55,0	6	238,8
34	-55,7	6	189,3	-55,7	6	239,4
41	-56,1	85	187,6	-54,2	62	234,5
41	-56,1	3	187,8	-54,5	2	235,9
58	-56,3	1	189,3	-55,6	51	259,2
58	-56,4	8	188,4	-55,4	77	257,3
86	-55,9	5	169,3	-51,3	6	224,5
86	-55,9	89	169,5	-48,8	5	217,6
87	-55,5	2	167,5			
87	-55,2	8	166,3			

Tabela 4.2.1.1 (continuação)

Tempo dias	Unidade C		
	S	R^b	$E_{10^{-3}}{}^c$
3	-56,8	0,99996	245,9
1	-57,0	0	244,8
2	-57,5	9	224,2
2	-57,2	9	222,9
4	-57,1	7	212,6
4	-56,8	7	211,7
8	-56,6	7	204,2
8	-56,4	6	204,0
9	-56,6	7	205,8
9	-57,1	7	205,7
34	-55,4	80	207,7
34	-55,6	78	208,0
41	-54,7	6	202,0
41	-54,7	0	202,4
58	-51,7	8	208,0
58	-51,5	5	204,2

a) Ensaios em soluções de nitrato de potássio com I=0,1M ajustada com sulfato de potássio

b) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

c) Respostas para $|NO_3^-| = 1{,}00 \times 10^{-3}$M lidas da calibração e relativas ao eléctrodo de referência utilizado

dutibilidade de potenciais entre as várias unidades construídas; a análise dos valores contidos na Tabela 4.2.1.1 mostra diferenças que podem atingir 60 mV entre diferentes eléctrodos, quando mergulhados simultaneamente na mesma solução de anião nitrato.

Os factos apontados anteriormente não limitam a utilidade analítica do eléctrodo construído, uma vez que as unidades individuais apresentam boa reprodutibilidade de resposta ao longo de um período normal de trabalho contínuo: para calibrações repetidas no mesmo dia, as diferenças entre os valores de potencial não ultrapassam cerca de 1 mV. Este facto permite que o eléctrodo possa ser utilizado em determinações por potenciometria directa sem necessidade de recorrer a calibrações demasiado frequentes.

Esta reprodutibilidade de potenciais é muito boa para um eléctrodo com sensor de condutor móvel; de facto, é, na generalidade, superior à que é frequentemente apontada na literatura para outros eléctrodos sensíveis ao anião nitrato deste tipo, mesmo não considerando as referências pouco abonatórias aos eléctrodos de "membrana líquida", geralmente dirigidas ao primeiro eléctrodo comercial da marca Orion |25, 29|. A título de exemplo, é de referir que Moody e Thomas |25| observaram variações de ± 4 mV/dia para o potencial de resposta de um eléctrodo construído pelo processo por eles desenvolvido, hoje convencional, em que usaram, tal como nós, o sensor da marca Orion; Lindquist |29| observou também variações da mesma ordem de grandeza em eléctrodos em que o mesmo sensor foi imobilizado numa mistura de cera e grafite.

A reprodutibilidade de potenciais observada para os eléctrodos com suporte de resina condutora foi, porém, da mesma ordem que a observada para os eléctrodos de condutor móvel sensíveis a nitrato, construídos por Hulanicki |27| que usou o mesmo sensor que utilizamos neste trabalho mas com ortonitrofenilfenileter como solvente mediador, e por Hansen

|26| que usou nitrato de tetraoctilamónio como sensor.

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção

As calibrações realizadas para os eléctrodos com suporte de resina condutora construídos, obtidas com soluções puras de nitrato de potássio (fig. 4.2.1.2) ou com soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio, (fig. 4.2.1.1), permitem concluir que o valor do limite inferior de resposta linear é de 5×10^{-5} M e o limite inferior de detecção de cerca de 10^{-5}M. Esta semelhança de valores para o limite inferior de resposta linear quando se efectuam determinações com ou sem ajuste de força iónica, evidencia a possibilidade de se dispor, pelo menos, de um electrólito que não é por si só limitante do nível de concentrações a que se pode efectuar determinações com o eléctrodo.

Efectuaram-se, também testes periódicos que evidenciaram que a extensão da zona de resposta linear se mantém sem alterações ao longo do tempo de vida dos eléctrodos; por exemplo, a recta de calibração representada na fig. 4.2.1.2 foi obtida com um eléctrodo com 4 meses de vida.

O valor obtido para o limite inferior de resposta linear do eléctrodo sensível ao anião nitrato com suporte de resina condutora construído neste trabalho é comparável aos de outras unidades construídas com base no mesmo sensor ou com nitrato de tetraoctilamónio, já que os valores do referido parâmetro para os eléctrodos com outros sensores são muito mais elevados, por exemplo, de cerca de 10^{-3} M para o caso do sensor ser o nitron |40|, ou oscilando entre 10^{-3} e 10^{-4} M no caso do sensor ser o nitrato de trioctilmetilamónio |19, 28, 34, 36|.

Considerando eléctrodos em que se usou como sensor o nitrato de tris (4,7-difenil-1,10 fenantrolina) níquel(II), o valor do limite inferior de resposta linear obtido para o

eléctrodo com suporte de resina condutora é semelhante aos observados por Hulanicki |2| para um eléctrodo sem solução de referência interna, e ligeiramente melhor que os obtidos para os eléctrodos de construção convencional, de Moody e Thomas |25| e de Bound |7|, cerca de 10^{-4} M. É de referir que, recentemente, Hulanicki |27|, usando o mesmo sensor, aumentou ligeiramente (10^{-5} M) a extensão da zona de resposta linear substituindo o p-nitrocimeno, usado como solvente mediador nos eléctrodos referidos anteriormente, por 2-nitrofeniloctileter ou ortonitrofenilfenileter. Este melhoramento nas características de resposta do eléctrodo não tem contudo grande significado prático, em soluções com força iónica ajustada com um sal de sulfato uma vez qua a alteração do solvente mediador não modificou o valor do coeficiente de selectividade potenciométrico do eléctrodo relativamente ao anião e este actuará sempre como factor limitante nas determinações em que estiver presente.

Quanto à comparação do valor do limite inferior de resposta linear do eléctrodo sensível a anião nitrato descrito neste trabalho com os eléctrodos sensíveis à mesma espécie que usam o nitrato de tetraoctilamónio como sensor, é de referir que Hansen |26| obteve um valor ligeiramente melhor (2×10^{-5} M), para um eléctrodo de construção convencional.

Um valor significativamente melhor para o limite inferior de resposta linear (9×10^{-6} M), é, porém, referido por Deban |5| para um eléctrodo da marca Philips IS 561 NO_3, num estudo em que indica 3×10^{-6} M para limite inferior de detecção, valor este que é surpreendentemente mais baixo que o indicado no próprio manual de funcionamento |44|.

A comparação, quanto à sensibilidade, dos eléctrodos com suporte de resina condutora descritos neste trabalho com eléctrodos comerciais de utilização generalizada, tendo em conta os valores indicados pelos fabricantes para o limite de detecção dos eléctrodos da marca Orion |45, 46| ou Philips |44|, também não é desfavorável aos primeiros.

Declive

Os resultados contidos na Tabela 4.2.1.1, típicos do comportamento dos eléctrodos construídos, sugerem que o valor do declive não varia significativamente ao longo do tempo de vida do eléctrodo e se mantem geralmente entre os valores - 55,5 e - 56,5 mV/década de concentração.

Verificou-se, ainda, que a diminuição do valor absoluto do declive para menos de - 55 mV, constituia um indício de que o eléctrodo começava a perder características, sendo previsível a sua deterioração a curto prazo.

Não é relevante estabelecer comparações muito detalhadas entre o valor do declive do eléctrodo construído com os valores deste parâmetro referidos na literatura para outros eléctrodos sensíveis ao mesmo ião, uma vez que dum modo geral eles são muito semelhantes.

Na perspectiva das aplicações, o que é efectivamente importante é a estabilidade do parâmetro ao longo do tempo; no presente caso, esta é muito razoável, tendo em conta, por exemplo, as variações de - 55 a - 60 mV observadas por Hulanicki |45| para um eléctrodo com o mesmo sensor, ou as oscilações, previstas pelos fabricantes de - 56 ± 3 mV/década, para o eléctrodo da marca Philips |44|, e de - 56 ± 2 mV/década para o eléctrodo da marca Orion |45|.

Quanto à estabilidade do declive, o eléctrodo construído por Hansen |26| seguindo o processo convencional parece ser superior ao eléctrodo aqui apresentado, uma vez que o autor observou variações de - 59,90 ± 0,12 mV num intervalo de 8 semanas.

4.2.2 - TEMPO DE VIDA

É difícil indicar com precisão o tempo médio de vi

da das unidades construídas no presente estudo, uma vez que este parâmetro, particularmente para eléctrodos selectivos de membrana plástica, depende fortemente da composição das soluções em que cada unidade é utilizada e da forma como é condicionada entre os ensaios. É claro que a "história" de cada unidade é tanto mais difícil de definir com rigor quanto mais longo for o seu tempo de vida.

Considerando as três unidades cujos resultados de calibrações estão resumidos na Tabela 4.2.1.1 poder-se-ia concluir que o tempo de vida destes eléctrodos oscila entre 58 e 87 dias. No entanto, verificou-se que algumas unidades construídas apresentaram tempos de vida de cerca de 4 meses.

Tal como já se destacou anteriormente, a membrana funciona como um depósito de sensor, sendo de esperar que exista uma relação entre a sua espessura e o tempo de vida do eléctrodo. A análise pormenorizada da variação do potencial durante os primeiros dias de vida das três unidades consideradas na Tabela 4.2.1.1, parece confirmar esta ideia. Se se aceitar que a estabilização do potencial do eléctrodo corresponde a uma estabilização da concentração de oxigénio, que se desloca, por difusão através da membrana, na face de contacto da membrana com o suporte de resina condutora [36, 38] quanto mais espessa for a membrana do eléctrodo mais tempo será necessário para o equilíbrio se estabelecer; assim a unidade A, que apresenta maior deslizamento de potenciais ao longo dos primeiros dias de vida do eléctrodo é, em contrapartida, a que apresenta maior tempo de vida, enquanto que a unidade C cujos potenciais no primeiro dia de vida já são razoavelmente reprodutíveis, teve um tempo de vida bastante mais curto.

O tempo de vida dos eléctrodos com suporte de resina condutora construídos neste trabalho é superior ao indicado por Moody e Thomas [25] para os eléctrodos construídos pelo processo convencional usando o mesmo sensor, que estes au

tores referem ser de 2 a 3 semanas, sendo as causas desta diferença presumivelmente semelhantes às referidas anteriormente para o eléctrodo sensível a catião potássio.

A justificação, avançada anteriormente, para o tempo de vida dos eléctrodos sensíveis ao catião potássio ser curto devida à perda de sensor pela membrana, é reforçada pelos resultados obtidos com os eléctrodos sensíveis ao anião nitrato com sensor de nitrato de tris (4,7-difenil-1,10fenantrolina) níquel(II) referidos por Hulanicki |27| que, ao substituir o p-nitrocimeno, usado como solvente mediador no sensor da marca Orion, por solventes mediadores de viscosidade mais elevada, como por exemplo ortonitrofenilfenileter, obteve eléctrodos com mais de 10 meses de tempo de vida, o que se deve à diminuição da perda de sensor pela membrana quando aumenta a viscosidade do solvente mediador.

Quanto a eléctrodos que usam sais de amónio como sensores, a literatura não fornece dados esclarecedores havendo somente a assinalar que Hansen |26| refere ter efectuado o estudo do comportamento de algumas unidades por ele construídas durante 8 semanas, pelo que esta indicação poderá ser tomada como um indicativo do tempo de vida mínimo destes eléctrodos.

Nesta discussão, não se consideram resultados referidos na literatura para os eléctrodos da marca Orion da série 92-07, ou outros |2, 29| que possuem reservatório interior de sensor, uma vez que não se pode, nestes casos, definir realisticamente o tempo de vida de uma membrana, já que esta está a ser renovada continuamente à custa do depósito interior.

4.2.3 - CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DA RESPOSTA

Os resultados apresentados na fig. 4.2.3.1 forne-

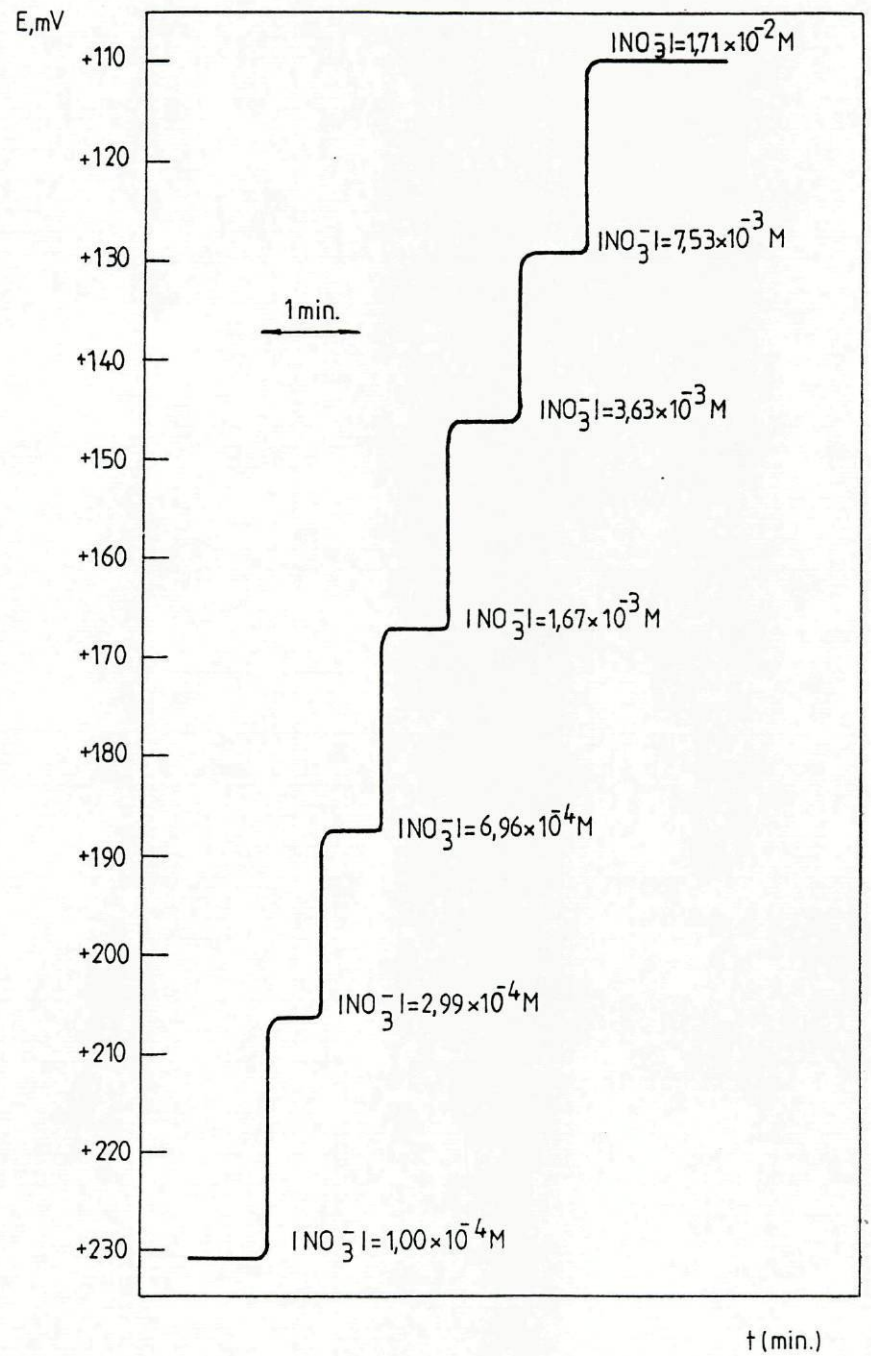


Fig. 4.2.3.1- Variação no tempo do potencial de um eléctrodo sensível ao anião nitrato quando se altera a concentração de anião entre os valores indicados, por adição de solução padrão de nitrato de potássio (em solução I=0,1M ajustada com sulfato de potássio)

cem uma ideia da forma como o eléctrodo responde às alterações de concentração da solução em que se encontra mergulhado, sendo possível concluir que é muito inferior a 1 minuto o tempo necessário para o eléctrodo adquirir um novo valor estável para o potencial (± 0,2 mV) quando se duplica a concentração do ião principal em solução; é mesmo possível admitir, dadas as condições em que o ensaio é efectuado (ver 2.3.3), que a velocidade de homogeneização das duas soluções envolvidas seja o factor limitante da estabilização do potencial e que a velocidade de resposta do eléctrodo seja intrinsecamente mais rápida.

Esta suposição é reforçada pelos resultados recentes apresentados por Machado |33| quanto ao comportamento, em análise por injecção em fluxo, de um eléctrodo tubular que usa este sensor, quando ligado a um sistema transportador de baixa dispersão; quando o transportador é substituído pela solução a analisar, o eléctrodo necessita somente de alguns segundos para atingir o potencial correspondente a uma resposta estacionária.

Sob o ponto de vista prático, os resultados apresentados na fig. 4.2.1.1 permitem concluir que é possível, nas condições experimentais usadas, traçar uma recta de calibração para estes eléctrodos, à custa de 7 pontos num intervalo de duas décadas de concentração, em menos de 10 minutos.

Quando os eléctrodos são utilizados para efectuar determinações pelo método das soluções separadas como, por exemplo, no traçado das calibrações apresentadas (fig. 4.2.1.1 e 4.2.1.2), em que se tomou como critério de estabilidade ± 0,5 mV/min., o tempo de resposta é já significativamente maior, principalmente para os valores da concentração menores que o limite inferior de resposta linear (cerca de 7 minutos); na zona de resposta linear, porém, o tempo de resposta é de cerca de 2 minutos, decrescendo um pouco com o aumento da concentração do ião principal.

Quando a variação de concentração a que se submete os eléctrodo é muito grande e efectuada no sentido decrescente da concentração, a velocidade de resposta é menor, sendo este comportamento particularmente notório quando os eléctrodos são retirados da solução de condicionamento e usados em soluções de concentração próxima do limite inferior de detecção. Nestas circunstâncias, que obviamente não correspondem às condições normais de utilização, é preferível colocar os eléctrodos, antes da utilização, a lavar em água.

As indicações com interesse que se podem retirar da literatura quanto à velocidade de resposta de outros eléctrodos sensíveis ao anião nitrato são muito escassas e, na maioria dos casos, carecidas de pormenores quer permitam uma avaliação comparativa. Pode-se, contudo, referir que quer o eléctrodo com sensor da marca Corning construído pelo processo convencional por Moody e Thomas |25|, quando estes autores avaliaram o tempo de resposta do eléctrodo numa calibração efectuada pelo método das soluções separadas, quer o eléctrodo construído por Hansen |27|, cujo tempo de resposta foi de cerca de 1 minuto para concentrações superiores a 10^{-4} M e de 2 a 3 minutos para soluções mais diluídas, parecem apresentar características dinâmicas de resposta semelhantes às do eléctrodo descrito neste trabalho.

4.2.4 - INFLUÊNCIA DO pH NO POTENCIAL DOS ELÉCTRODOS

O traçado dos diagramas de Reilley (fig. 4.2.4.1), repetido várias vezes ao longo do tempo de vida de diversas unidades e realizado para diferentes concentrações do anião nitrato, evidenciou não existir grande dependência entre a extensão do patamar operacional e a concentração do ião principal em solução e que estas características se mantêm durante a vida das unidades.

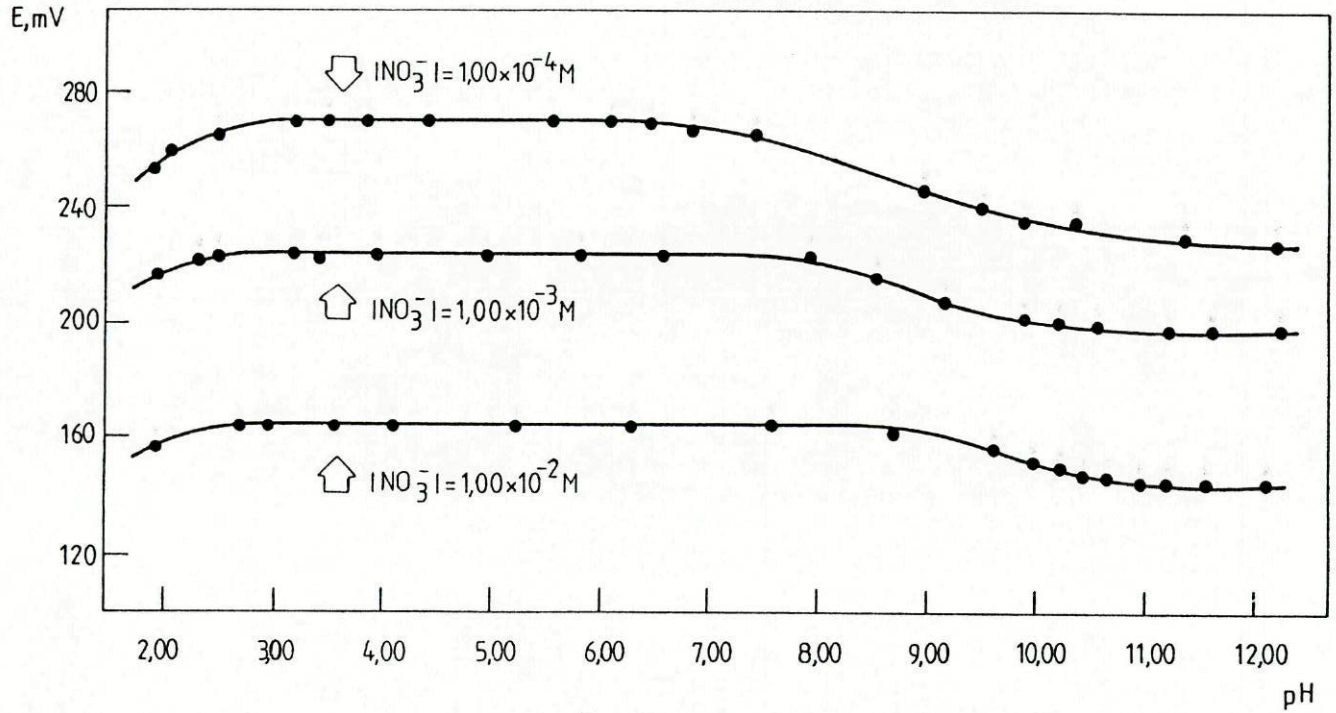


Fig. 4.2.4.1- Variação com o pH do potencial do eléctrodo sensível ao anião nitrato quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações do ião principal

O limite inferior do patamar operacional ocorre a cerca de 2,5 unidades de pH e é praticamente independente da concentração do anião principal em solução, enquanto que, na zona alcalina, o limite superior do patamar varia entre 6,5 e 8,5 unidades de pH quando a concentração de anião nitrato aumenta de 10^{-4} para 10^{-2} M.

A extensão e localização do patamar operacional dos vários eléctrodos sensíveis ao anião nitrato construídos até ao momento, mesmo quando incorporam diferentes sensores, é muito semelhante. Para os eléctrodos com sensor Orion 92-07, por exemplo, Moody e Thomas |25| referem um intervalo 2,5 a 8 unidades de pH em soluções 10^{-2} M de nitrato, valores estes que são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Hulanicki |2, 27| para os eléctrodos construídos por ele, com base no mesmo sensor; estes resultados são também muito semelhantes aos obtidos com os eléctrodos que utilizam como sensores vários nitratos de catiões amónio quaternário |19, 25, 26, 28|. Todos estes resultados se assemelham aos obtidos no presente trabalho para o eléctrodo com suporte de resina condutora.

4.2.5 - INTERFERÊNCIAS

Interferências aniónicas

Na Tabela 4.2.5.1 resumem-se os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos para interferências de diversas espécies aniónicas, no eléctrodo com suporte de resina condutora; aqueles coeficientes foram obtidos pelo método das soluções separadas para os três valores da concentração indicados.

Dos valores apresentados e considerando as espécies estudadas, concluiu-se que os aniões tiocianato, iodeto, perclorato e periodato constituem fortes interferências do eléctrodo e, particularmente os dois últimos, não podem estar pre

sentes em concentração razoável nas soluções em que este é utilizado. Contudo, estes interferentes não constituem uma limitação significativa à utilização do eléctrodo, uma vez que não é frequente estarem presentes em amostras reais em que se necessita de fazer a determinação de nitratos. Pelo contrário, a interferência do anião cloreto, embora menos acentuada, é importante, uma vez que este ião está geralmente presente em situações concretas em que a utilização de um eléctrodo sensível a nitrato se tem mostrado útil, designadamente na análise do ião em águas e em solos; infelizmente, o valor do coeficiente de selectividade potenciométrico encontrado não é suficientemente baixo para evitar que, em grande parte das situações concretas referidas, se não tenha de proceder à eliminação do cloreto antes da utilização do eléctrodo como aliás sucede com todos os outros eléctrodos sensíveis a nitrato.

O baixo coeficiente de selectividade potenciométrico relativamente à interferência de sulfato, significa que, nas determinações com estes eléctrodos, se podem utilizar sais de sulfato como electrólitos para ajustar a força iónica; efectivamente, quando se efectuou a determinação do limite inferior de resposta linear, usando somente soluções puras de anião nitrato, ou alternativamente, soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de sódio, não se observou qualquer variação no valor daquele parâmetro. Mais objectivamente, os resultados obtidos no traçado da recta de calibração com força iónica ajustada evidenciam um comportamento nernstiano desde uma concentração de nitrato 0,1 M numa solução em que o anião sulfato está ausente, até uma concentração 5×10^{-5} M em nitrato, numa solução com concentração em sulfato cerca de $3,3 \times 10^{-2}$ M; este resultado significa que se poderão efectuar medições de anião nitrato com este eléctrodo na presença de uma concentração cerca de mil vezes maior em anião sulfato.

Na tabela 4.2.5.2, apresentam-se, para fins compa-

Tabela 4.2.5.1

Coeficientes de selectividade potenciométrico $K^{POT}_{NO_3,X}$ para os eléctrodos selectivos de anião nitrato [a]

Interferente X	$\log K^{POT}_{NO_3,X}$ b			$K^{POT}_{NO_3,X}$ b		
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Cl^-	-1,33±0,07	-2,05±0,05	-2,29±0,02	$4,8\times10^{-2}\pm8\times10^{-3}$	$9,0\times10^{-3}\pm9\times10^{-4}$	$5,1\times10^{-3}\pm2\times10^{-4}$
Br^-	-0,43±0,03	-0,55±0,02	-0,72±0,02	$3,7\times10^{-1}\pm3\times10^{-2}$	$2,8\times10^{-1}\pm1\times10^{-2}$	$1,9\times10^{-1}\pm1\times10^{-2}$
F^-	-1,57±0,08	-2,43±0,07	-2,98±0,04	$2,6\times10^{-2}\pm3\times10^{-2}$	$3,7\times10^{-3}\pm6\times10^{-4}$	$1,0\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$
NO_2^-	-0,88±0,09	-1,16±0,05	-1,25±0,03	$1,4\times10^{-1}\pm3\times10^{-2}$	$7,0\times10^{-2}\pm8\times10^{-3}$	$5,7\times10^{-2}\pm4\times10^{-3}$
ClO_4^-	+3,01±0,04	+2,90±0,04	+2,83±0,05	1050±125	801±92	681±89
I^-	+1,44±0,07	+1,47±0,07	+1,47±0,09	28±5	30±5	31±6
SCN^-	+1,90±0,04	+1,95±0,04	+2,02±0,07	80±8	90±10	107±18
IO_4^-	+2,92±0,04	+2,98±0,03	+2,95±0,04	852±82	957±75	905±106
SO_4^{2-}	-3,22±0,06	-3,64±0,06	-3,81±0,03	$6,2\times10^{-4}\pm9\times10^{-5}$	$2,3\times10^{-4}\pm3\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-4}\pm1\times10^{-5}$
IO_3^-	-1,83±0,07	-2,71±0,07	-3,5±0,1	$1,5\times10^{-2}\pm2\times10^{-3}$	$2\times10^{-3}\pm3\times10^{-4}$	$3\times10^{-4}\pm1\times10^{-4}$
ClO_3^-	+0,17±0,01	+0,20±0,01	+0,23±0,01	1,47±0,04	1,59±0,03	1,68±0,07

a) Determinações efectuadas pelo método das soluções separadas à concentração indicada quer para o interferente quer para o ião principal

b) Valor médio de 8 valores obtidos em duas determinações com 4 eléctrodos

Tabela 4.2.5.2

Comparação dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos com suporte de resina condutora com os valores referidos na literatura para outros eléctrodos sensíveis a nitrato[a]

Interferente	Presente trabalho			Moody e Thomas	Nielsen e Hansen
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	[25][a,c]	[26][b,c]
ClO_4^-	1050±125	801+92	681±89	550 (5×10^{-5})	1259 (10^{-2})
I^-	28±5	30±5	31±6	16 (5×10^{-5})	14 (10^{-2})
ClO_3^-	1,47±0,04	1,59±0,03	1,68±0,07	1,66 (5×10^{-4})	3 (10^{-2})
Br^-	$3,7\times10^{-2}\pm3\times10^{-2}$	$2,8\times10^{-1}\pm1\times10^{-2}$	$1,9\times10^{-1}\pm1\times10^{-2}$	-	$1,3\times10^{-1}$ (10^{-2})
NO_2^-	$1,4\times10^{-1}\pm3\times10^{-1}$	$7,0\times10^{-2}\pm8\times10^{-2}$	$5,7\times10^{-2}\pm4\times10^{-3}$	6×10^{-2} (5×10^{-2})	7×10^{-2} (10^{-2})
Cl^-	$4,8\times10^{-2}\pm8\times10^{-3}$	$9,0\times10^{-3}\pm9\times10^{-4}$	$5,1\times10^{-3}\pm2\times10^{-4}$	4×10^{-3} (5×10^{-1})	5×10^{-3} (10^{-2})
F^-	$2,6\times10^{-2}\pm3\times10^{-2}$	$3,7\times10^{-3}\pm6\times10^{-4}$	$1,0\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$	7×10^{-4} (5×10^{-2})	-
SO_4^{2-}	$6,2\times10^{-4}\pm9\times10^{-5}$	$2,3\times10^{-4}\pm3\times10^{-5}$	$1,6\times10^{-4}\pm1\times10^{-5}$	3×10^{-4} (5×10^{-1})	-

a) Sensor da marca Orion modelo 92-07-02

b) Nitrato de tetraoctilamónio em dibutilftalato

c) Determinações efectuadas pelo método da interferência fixada (concentração indicada entre parêntesis)

rativos, os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos recolhidos da literatura referentes a dois eléctrodos de construção convencional, um em que foi usado o sensor Orion 92-07 |25| e outro em que o sensor era o nitrato de tetraoctilamónio em dibutilftalato |26|. Os valores do coeficiente de selectividade potenciométricos obtidos por Moody e Thomas |25| para o primeiro caso são semelhantes aos que se obtiveram com o presente eléctrodo relativamente às mesmas espécies, o que sugere que o processo de construção não tem influência significativa na extensão das interferências. Para o segundo caso, são também, referidos valores semelhantes por Hansen |26|.

Quanto à selectividade, os eléctrodos sensíveis a nitrato construídos com sensores constituídos por sais de amónio quaternário, como o nitrato de tetraoctilamónio |26, 27| ou o nitrato de tridodecilhexadecilamónio |25|, não são superiores aos eléctrodos que usam como sensor o nitrato de tris (4,7-difenil-1,10 fenantrolina) níquel(II); os eléctrodos que usam como sensor o nitrato de trioctilmetilamónio |36, 38| mostravam-se, até manifestamente inferiores, particularmente no que diz respeito a importante interferência do anião cloreto.

Quanto a eléctrodos que utilizam outros sensores |40, 42|, a sua selectividade é geralmente baixa em comparação com os eléctrodos que usam como sensores o nitrato de tris (4,7-difenil-1,10-fenantrolina) níquel(II) ou alguns dos nitratos de amónio quaternário; já se destacou anteriormente esta inferioridade a respeito de outras características de funcionamento. No que diz respeito à selectividade, é particularmente limitante a não existência, para tais eléctrodos, de, pelo menos, uma espécio aniónica cujos sais possam ser usados para ajustar a força iónica.

Interferências catiónicas

Para a avaliação da ocorrência de interferências de espécies catiónicas traçou-se uma recta de calibração (fig. 4.2.5.1) com soluções puras de nitratos de vários catiões, não se tendo observado qualquer efeito do contra-ião.

A literatura refere apenas duas experiências deste tipo: uma efectuada por Moody e Thomas |25|, cujos resultados referentes a calibrações com nitratos de catiões lantânio(III), cobre(II) e amónio que não é inteiramente concludente, dado os ligeiros desvios que se observaram para os valores inferiores e superiores da recta de calibração respectiva, e outra efectuada por Hansen |26|, que não observou diferença no valor do potencial dos eléctrodos quando eram mergulhados em soluções 10^{-3} M de nitratos dos catiões amónio, sódio, potássio, prata, magnésio, cálcio e cobre.

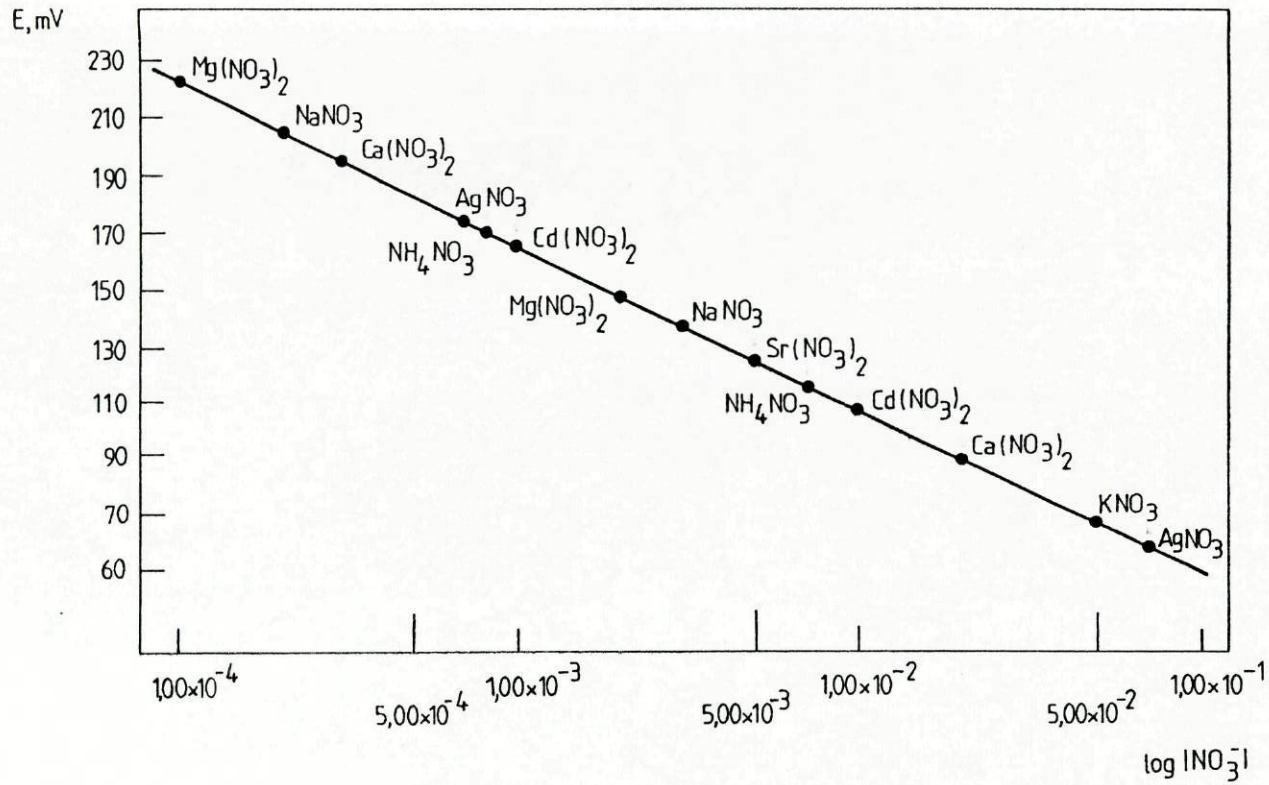


Fig. 4.2.5.1- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao anião nitrato, obtida com soluções puras de nitratos de vários catiões

4.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados apresentados mostram que o processo de construção descrito permite obter, de um modo fácil e económico, eléctrodos sensíveis ao anião nitrato tendo como sensor nitrato de tris (4,7-difenil-1,10-fenantrolina) níquel(II) e como solvente mediador p-nitrocimeno.

As características de funcionamento, designadamente a extensão da zona de resposta nernstiana e a selectividade e, muito particularmente o tempo de vida são semelhantes ou até melhores que os dos eléctrodos construídos com o mesmo sensor pelo processo convencional.

É admissível que este processo de construção seja aplicável a outros sistemas sensores para o anião nitrato desde que seja possível imobilizá-los em membranas de PVC, como já foi recentemente demonstrado [33] para o nitrato tetraoctilamónio em dibutilftalato.

4.4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] D.R. Kenney, B.H. Byrnes e J.J. Benson, **Analyst, 95**, 383 (1970)

[2] A. Hulanicki, R. Lewandowski e M. Maj, **Anal. Chim. Acta, 69**, 409 (1974)

[3] P.J. Milham, A.S. Awad e J.H. Bull, **Analyst, 95**, 751 (1970)

[4] Orion Research, **Methods Manual, 93 Series Electrodes**, (1979)

[5] E. Barrado, J.L. Bernal e L. Deban, **Afinidad, 38**, 209 (1981)

[6] G.R. Smith, **Anal. Lett., 8**, 503 (1975)

[7] G.P. Bound, **J. Sci. Fd. Agric., 28**, 501 (1977)

[8] J. Ruzicka, E.H. Hansen e E.A. Zagatto, **Anal. Chim. Acta, 88** 1 (1977)

[9] E.H. Hansen, F.J. Krug, A.K. Ghose e J. Ruzicka, **Analyst, 102**, 714 (1977)

[10] E.H. Hansen, A.K. Ghose e J. Ruzicka, **Analyst, 102**, 705 (1977)

[11] A. Barbera, **Jornal of the AOAC, 60**, 706 (1977)

[12] P.J. Milham, **Analyst, 95**, 758 (1970)

[13] J.O. Burman e G. Johansson, **Anal. Chim. Acta, 80**, 215 (1975)

[14] L.J. Forney e J.F. McCoy, **Analyst, 100**, 157 (1975)

[15] G.P. Morie e C.J. Ledford e C.A. Glover, **Anal. Chim. Acta, 60**, 397 (1972)

[16] D.G. Gehring, W.A. Dippel e R.S. Boucher, **Anal. Chem., 42**, 1686 (1970)

[17] J.M.C. Ridden, R.R. Barefoot e J.G. Roy, **Anal. Chem., 43**, 1109 (1971)

[18] K.K. Choi e K.W. Fung, **Analyst, 105**, 241 (1980)

[19] B.M. Kneebone e H. Freiser, **Anal. Chem., 45**, 449 (1973)

[20] R. Di Martini, **Anal. Chem., 42**, 1102 (1970)

[21] L.A. Dee, H.H. Martens, C.I. Merril, J.T. Nakamura e F.C. Faye, **Anal. Chem., 45**, 1477 (1973)

[22] W.R. Hussein e G.G. Guilbault, **Anal. Chim. Acta, 72**, 381 (1974)

[23] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, M. Blanco. A. Florido, J. Lima e A. Machado e J. Paulis, **Abstracts of Communications of the 3rd International Congress in Environmental Chemistry,** Comunicação 10 P, Barcelona, 1984

[24] K. Hiro, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Talanta, 22**, 918 (1975)

[25] J.E.W. Davies, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 97**, 87 (1972)

[26] H.J. Nielsone E.H. Hansen, **Anal. Chim. Acta, 85**, 1 (1976)

[27] A. Hulanicki, M. Maj-Zurawska e R. Lewandowski, **Anal. Chim. Acta, 98**, 151 (1978)

[28] K. Hiiro, A. Kawahara e T. Tanaka, **J.Chem. Soc. Jp.** , 1447 (1980)

[29] G.A. Qureshi e J. Lindquist, **Anal. Chim. Acta, 67**, 243 (1973)

[30] R.E. Reinsfelder e F.A. Schultz, **Anal. Chim. Acta, 65**, 425 (1973)

[31] P.R. Danesi, G. Scibona e B. Scuppa, **Anal. Chem., 43**, 1892 (1971)

[32] A. Craggs, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **J. Chem. Ed., 51**, 541 (1974)

[33] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado , A. Florido, S. Alegret, e J. M. Paulis, **Quim. Anal.**, 1984, aceite para publicação

[34] C. J. Coetzee e H. Freiser, **Anal. Chem., 40**, 2071 (1968)

[35] H. James, G. Carmak e H. Freiser, **Anal. Chem., 44**, 856, 1972

[36] C. J. Coetzee e H. Freiser, **Anal. Chem., 41**, 1128 (1969)

[37] A. Hulanicki e R. Lewandowski, IUPAC, **International Symposium on Ion Selective Electrodes**, paper 8, Cardiff (1973)

[38] A. Hulanicki e R. Lewandowski, **Chem. Anal. (Warsaw), 19**, 53 (1974)

[39] K. Suzuki, H. Hishiwada, T. Shirai e S. Yanagisawa, **Bunseki Kagaku, 30**, 751 (1981)

[40] A. Toteda e H. Murakami, **Bull. Chem. Soc. Jpn., 47**, 2885 (1974)

[41] A. Jyo, T. Imato e K. Fukamachi, **Chem. Lett.**, 815 (1977)

[42] T. Nomura e G. Nakagawa, **Anal. Lett., 8**, 873 (1975)

[43] R.W. Cattral e H. Freiser, **Anal. Chem., 43**, 1905 (1971)

[44] **Ion Selective Electrodes Measurement**, Pye Unicam Ltd., Cambridge (1981)

[45] **Handbook of Electrode Technology**, Orion Research Inc. (1982)

[46] **Orion Guide to Ion Analysis**, Orion Research Inc. (1983)

[47] E. Barrado, J.E. Bernal e L. Deban, **Afinidad, 38**, 96 (1981)

5 - ELÉCTRODO SENSÍVEL AO CATIÃO CÁLCIO

5.1 - INTRODUÇÃO

Considerando o número de artigos publicados até ao momento a propósito do eléctrodo sensível a catião cálcio, quer sobre aspectos fundamentais de funcionamento e construção quer referindo aplicações analíticas, é de concluir que, dentro do grupo de eléctrodos de condutor móvel, este eléctrodo é indiscutivelmente dos mais utilizados |1, 2|.

Apesar de uma série de deficiências de funcionamento que os primeiros eléctrodos comerciais sensíveis a catião cálcio, (nomeadamente o Orion, modelo 92-20), apresentavam, as suas características de resposta eram satisfatórias, a ponto de, desde o aparecimento desta unidade no mercado, terem sido encontradas para ela as mais diversas aplicações analíticas, designadamente na determinação do catião em águas |3--8|, solos |9, 10|, rochas |11|, cerveja |12|, alimentos diversos |13|; o eléctrodo foi também empregue em estudos de equilíbrios em solução |14|, estudos termodinâmicos |15|, em

determinações do catião em soro sanguíneo |16-19| e em fluídos celulares |20-22|. Adicionalmente, o eléctrodo sensível a catião cálcio na forma de eléctrodo convencional, tem sido utilizado como detector em sistemas contínuos para análises pela técnica do fluxo segmentado |18|; muito recentemente, foi apresentado na forma de detector tubular, para análise por injecção de fluxo |23|.

O grande número e diversidade de situações em que se mostrou útil a utilização do eléctrodo sensível a catião cálcio, justifica que, passados cerca de quinze anos sobre o aparecimento do primeiro eléctrodo deste tipo com características de funcionamento aceitáveis, ainda hoje se façam esforços no sentido de melhorar as características destes eléctrodos, quer investigando a possibilidade de obter sensores e solventes mediadores de melhores características, mais económicas e acessíveis, quer ensaiando novos processos de construção.

Em 1967, Shatkay |24| construiu o primeiro eléctrodo sensível a catião cálcio com características de funcionamente razoáveis, para o que impregnou uma matriz de PVC com tributilfosfato e tenoiltrifluoroacetona. Este trabalho é quase simultâneo com o trabalho percursor de Ross |25|, que construiu um eléctrodo constituido por uma membrana porosa que sustentava o sensor na forma líquida; este era uma solução de bis-n-decilfosfato de cálcio em di-n-octilfenilfosfonato. Este trabalho esteve na origem do primeiro eléctrodo sensível a catião cálcio comercializado pela Orion Research Incorporated.

Grande parte do trabalho desenvolvido posteriormente, no sentido de obter eléctrodos sensíveis a catião cálcio com melhores características de funcionamento, designadamente menor sensibilidade às variações de pH e melhor selectividade relativamente a iões de carga unitária, teve como base o sensor proposto por Ross |25| e assentou, fundamentalmente, na ideia avançado por Ruzicka |26| de aumentar o carácter

electrofílico dos grupos alquilo dos alquilfosfonatos de cálcio; dentro desta linha, foram melhoradas as características de funcionamento dos eléctrodos utilizando como sensores o bis-di (4-octilfenil) fosfato de cálcio |26-31| e o bis-di |4--(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil| fosfato de cálcio |20, 23, 30, 32-39| enquanto que os eléctrodos construídos com sensores em que se efectuou a nitração do grupo 4-octilfenilfosfato |33, 40| não apresentavam vantagens significativas.

Os esforços desenvolvidos com o objectivo de melhorar as características dos sensores utilizados na preparação das membranas dos eléctrodos sensíveis ao catião cálcio foram acompanhados pelo estudo de novos solventes mediadores, uma vez que estes além de, em certa medida, condicionarem a selectividade do sensor servem também de plastificantes no caso de se preparar um eléctrodo de membrana plástica. Constitui um bom exemplo da importante função do solvente mediador, o facto de certos dialquilfosfonatos de cálcio, quando usados com dioctilfenilfosfonato como solvente mediador originarem um sensor razoavelmente selectivo a catião cálcio, mas, quando dissolvidos em n-decanol, permitirem construir o chamado "eléctrodo de dureza de águas", em virtude de este solvente mediador fazer desaparecer a selectividade do sistema para cálcio relativamente a magnésio |8, 41-43|.

Por exemplo, Torrance |41, 44|, em estudos sistemáticos sobre solventes mediadores para a construção de eléctrodos sensíveis a catião cálcio com sensores de dialquilfosfonatos de cálcio, evidenciou que os solventes mediadores não coordenadores, ou mesmo fracamente coordenadores, não originavam eléctrodos com boas características de funcionamento; e demonstrou que os solventes mediadores mais convenientes seriam esteres do ácido ftálico, trialquilfosfatos, alcóois e certos fosfonatos |32, 41, 42|.

Apesar de todos os estudos efectuados, não parece ter sido possível encontrar, para este tipo de sensores, me-

lhor solvente mediador que o dioctilfenilfosfonato usado no primitivo eléctrodo de Ross |25|; no entanto, recentemente, Moody e Thomas |32| demonstraram que o tri-n-pentilfosfato é também um bom solvente mediador, com a vantagem de ser mais económico, e que o trioctilfosfato é o solvente mediador mais conveniente quando o eléctrodo for usado para efectuar medições de catião cálcio em águas na presença de agentes tensio activos |23, 37|.

Paralelamente com os estudos efectuados em torno dos alquilfosfonatos, e à semelhança do que fora feito para outros catiões, como por exemplo potássio, vários trabalhos foram dirigidos no sentido de encontrar um condutor neutro capaz de constituir um sensor adequado para catião cálcio; não se obtiveram, porém, sistemas de qualidade superior |45, 46| à dos eléctrodos descritos anteriormente, excepto o N-N'-di |(11-etoxicarbonil) undecil|-N,N'-4,5-tetrametil-3,6-dioxooctanodiamidacálcio dissolvido em 2-nitrofeniloctileter, sugerido por Simon |43, 47, 48|, que, tal como outros condutores neutros sensíveis a outras espécies catiónicas desenvolvidos pelo mesmo autor, apresenta óptimas características de selectividade relativamente a catião sódio, o que é particularmente importante para medições em fluídos biológicos.

Todos os solventes mediadores referidos anteriormente são bons plastificantes do PVC. No início dos anos setenta, Moody e Thomas |3, 49|, tendo imobilizado o sensor da marca Orion 92-20-02 (bis-n-decilfosfato de cálcio em di-n-octilfenilfosfonato) em PVC de elevado peso molecular |39|, evidenciaram que este processo permitia obter eléctrodos de melhores características de resposta do que aqueles em que o mesmo sensor é imobilizado numa película porosa; este facto originou que a partir dessa altura, a maioria dos eléctrodos sensíveis a catião cálcio usassem este processo de imobilização do sensor, embora, em alguns casos, fossem introduzidas modificações no processo original de construção |3, 4, 31-37,

39, 42, 45, 49-57|.

As modificações subsequentes mais significativas deste processo de construção |3, 49| visaram construir, fundamentalmente, eléctrodos sensíveis a catião cálcio sem solução de referência interna. Freiser |58| atingiu este objectivo ao construir eléctrodos de fio recoberto, mais tarde retomados por Cattrall |28, 29|; posteriormente Epstein |59| construiu eléctrodos em que efectuou um contacto directo sobre a membrana de PVC por compressão sobre ela de um cilindro de grafite. Estes dois autores, à semelhança do que haviam feito Moody e Thomas |3, 49|, usaram também o sensor da marca Orion para evidenciar a exequibilidade dos respectivos processos de construção.

Apesar do PVC ser um suporte adequado para os sensores, independentemente do processo de montagem da membrana, foram também ensaiados outros suportes, tais como a celulose |46| e o metilmetacrilato |60|, que, porém, não se mostraram vantajosas.

Também não foi coroada de êxito a tentativa de Ghosh |61| de construir um eléctrodo sensível a catião cálcio de membrana cristalina usando como sensor o flureto de cálcio.

Neste trabalho, para se estudar a possibilidade de construir um eléctrodo de membrana de PVC com suporte de resina condutora sensível ao catião cálcio, como alternativa ao processo convencional de Moody e Thomas |3| e aos eléctrodos sem solução de referência interna propostos por Freiser |58| ou Epstein, |59|, optou-se pela utilização do sensor Orion ref. 92-20-02, também usado pelos referidos autores, no estudo da viabilidade dos processos de construção por eles desenvolvidos; as razões desta escolha já foram mencionadas na introdução (ver 1.1).

5.2 - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

5.2.1 - CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na Tabela 5.2.1.1 são apresentados os resultados de calibrações sucessivas, ao longo do tempo de vida, de quatro unidades do eléctrodo, executadas diariamente em duplicado; na fig. 5.2.1.1 são representados resultados típicos de calibrações de unidades construídas, obtidos em soluções puras de cloreto de cálcio e, nas fig. 5.2.1.2 e 5.2.1.3, resultados típicos de calibrações em soluções do mesmo sal mas com a força iónica ajustada a 0,1 M com cloreto de sódio e cloreto de potássio, respectivamente.

Reprodutibilidade entre as diferentes unidades e estabilidade de resposta

Os resultados contidos na Tabela 5.2.1.1, correspondentes a calibrações repetidas de quatro unidades seleccionadas no início do trabalho e cujo comportamento se mostrou típico, sugerem que as diversas unidades apresentam globalmente um comportamento semelhante; no entanto, os respectivos valores de potencial de resposta quando as unidades foram mergulhadas numa mesma solução, podem ser significativamente diferentes, tal como sucedeu para os eléctrodos sensíveis a catião potássio e anião nitrato, como foi referido anteriormente.

Considerando o comportamento de cada unidade, é possível concluir que os eléctrodos apresentam um deslizamento de potencial bastante acentuado nos primeiros cinco dias de vida, que corresponde a uma estabilização do potencial de referência interno, apresentando depois maior estabilidade de potencial ao longo do tempo.

Considerando os valores obtidos para o potencial

Tabela 5.2.1.1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião cálcio dos eléctrodos com suporte de resina condutora[a]

Tempo dias	Unidade A			Unidade B		
	S	R	E_{10}-3	S	R	E_{10}-3
1	35,0	0,9997	21,5	35,0	0,9999	42,8
1	33,1	9	24,6	33,7	9	45,9
2	32,1	8	37,6	32,9	7	64,6
2	32,0	8	40,5	32,6	6	68,3
5	31,7	7	59,6	31,7	2	93,3
5	31,6	8	59,6	32,3	6	94,0
12	29,2	4	75,8	30,7	4	117,9
12	30,0	4	75,1	31,9	4	112,6
29	32,2	6	81,2	33,3	0	111,2
29	32,1	6	80,6	33,7	0	111,2
32	30,2	4	87,3	29,6	0	116,2
32	30,7	3	87,8	30,9	4	115,1
40	31,8	7	88,3	34,0	9	105,0
40	31,9	7	86,5	34,2	9	104,1
43	30,8	7	90,1	34,2	9	100,0
43	31,5	9	88,9	33,8	9	102,5
47	31,4	7	87,7	33,3	9	95,3
47	32,4	8	86,8	33,7	9	96,0
50	32,2	7	92,0	35,1	8	95,0
50	32,2	8	93,1	34,6	6	97,2
58	32,6	7	84,9	35,7	9	87,0
58	32,4	6	85,7	34,2	6	90,0
61	30,7	7	86,6	33,1	2	90,2
61	30,8	9	86,2	33,8	3	90,1

Tabela 5.2.1.1 (continuação)

Tempo dias	Unidade C			Unidade D		
	S	R	$E_{10^{-3}}$	S	R	$E_{10^{-3}}$
1	34,2	0,9992	96,2	34,7	0,9997	20,0
1	34,8	5	98,5	32,8	9	22,8
2	32,5	6	104,3	31,9	9	28,8
2	32,8	5	106,1	31,6	8	29,3
5	31,8	3	111,5	32,5	6	28,6
5	32,8	3	111,2	32,8	7	30,4
12	31,9	4	118,6	30,3	7	49,3
12	31,3	4	117,6	30,7	5	49,8
29	33,6	7	117,1	33,2	2	37,6
29	33,9	2	117,5	33,9	0	36,9
32	29,3	9	123,4	32,1	3	33,7
32	31,3	6	121,7	32,5	6	35,5
40	34,3	8	120,6	30,3	4	38,7
40	33,7	9	120,6	30,9	6	37,3
43	33,1	9	120,0	32,9	8	36,2
43	32,6	9	121,0	32,8	9	37,0
47	32,1	8	120,9	31,3	2	35,5
47	33,0	9	119,9	31,8	2	34,2
50	33,5	8	122,5	33,6	8	34,9
50	33,6	4	121,9	32,7	6	34,2
58	34,9	9	115,3	32,5	9	29,4
58	32,6	9	116,7	32,3	6	28,3
61	31,0	6	117,3	27,5	2	34,6
61	30,8	6	116,9	27,8	5	34,5

a) Ensaios efectuados em soluções puras de cloreto de cálcio

b) Coeficiente de correlacão do ajuste; excepto para o primeiro valor apresentam-se só os algarismos diferentes de 9

c) Valor correspondente a a $a_{Ca^{2+}} = 1{,}00 \times 10^{-3} M$

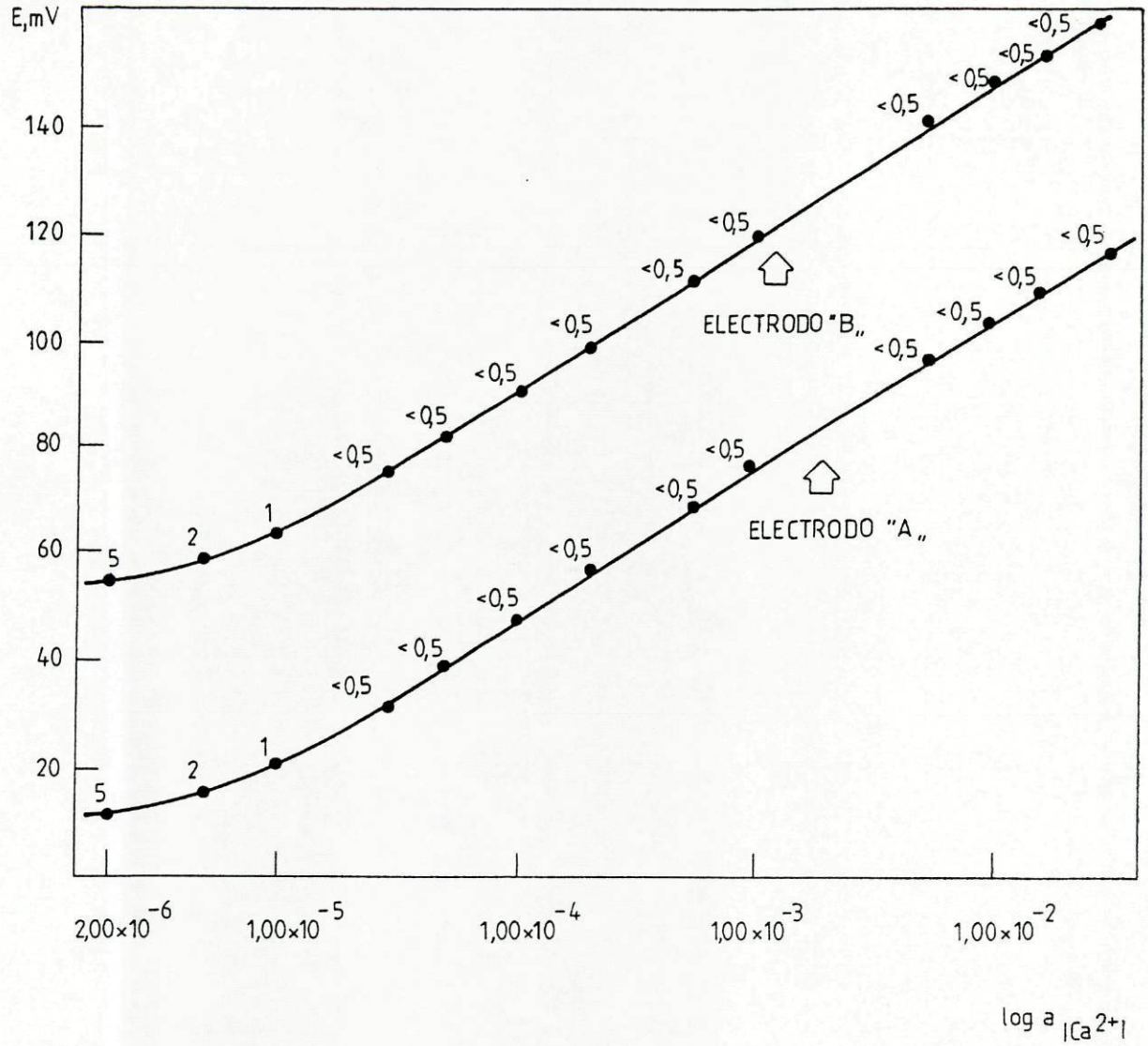


Fig. 5.2.1.1- Curva de calibração de dois eléctrodos sensíveis ao catião cálcio, em soluções puras de cloreto de cálcio; indica-se o tempo necessário (em minutos) para o potencial dos eléctrodos atingir um valor estável (±0,5 mV/min.)

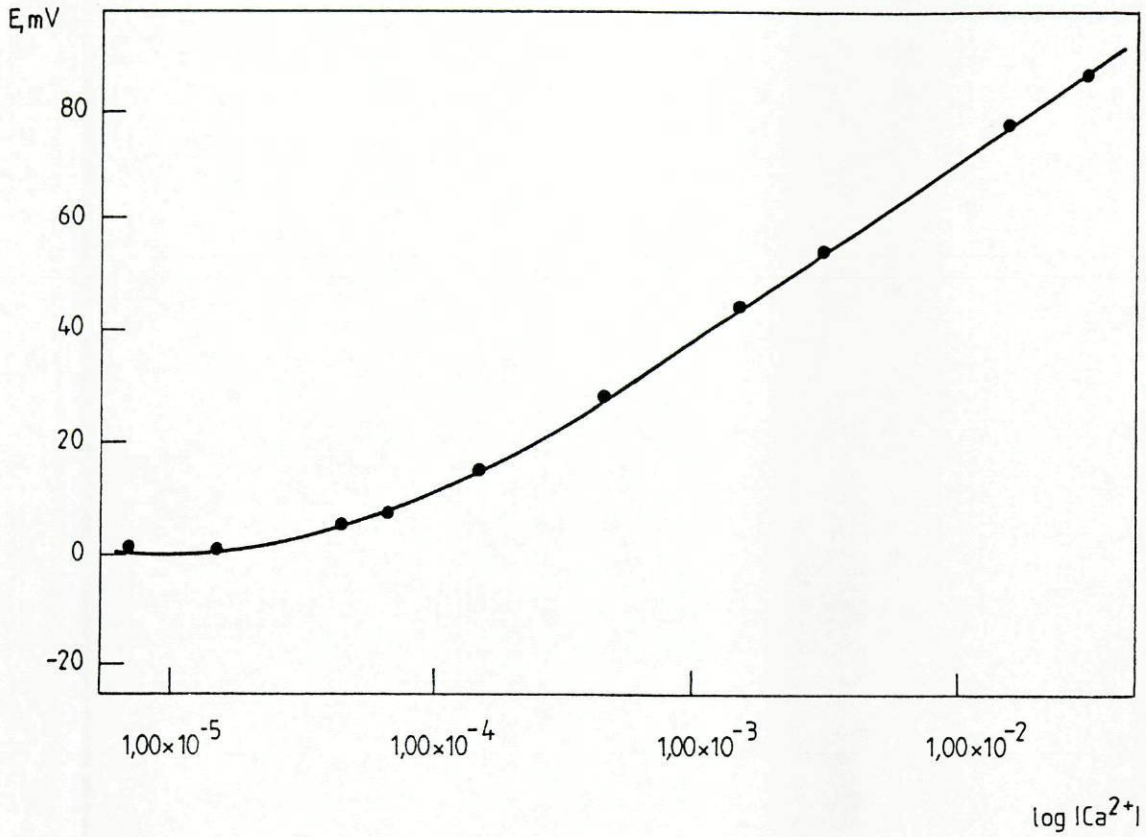


Fig. 5.2.1.2- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao catião cálcio em soluções de cloreto de cálcio (I=0,1M, ajustada com cloreto de sódio)

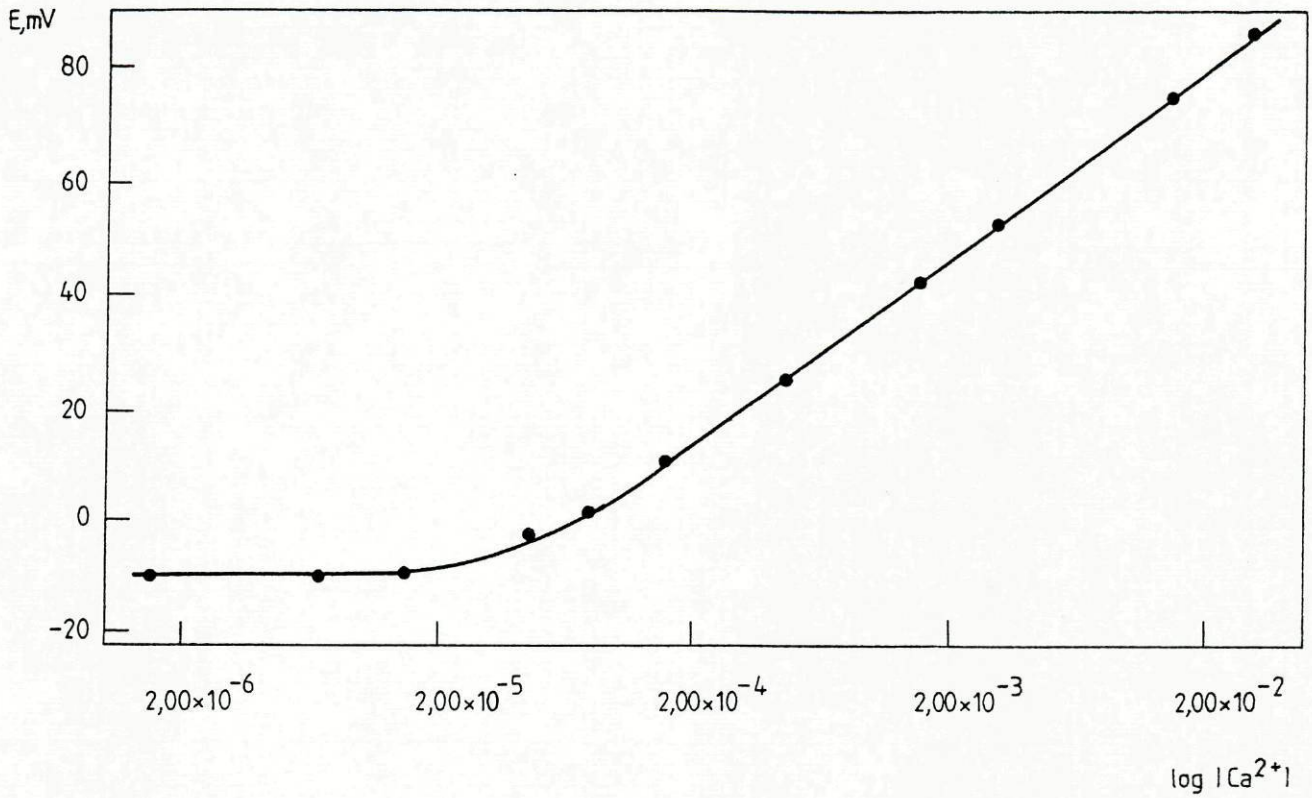


Fig. 5.2.1.3- Curva de calibração de um eléctrodo sensível ao catião cálcio em soluções de cloreto de cálcio (I=0,1M, ajustada com cloreto de potássio)

dos eléctrodos correspondentes a uma concentração de cloreto de cálcio na zona intermédia da curva de calibração por exemplo, 1,00 x 10^{-3} M, e ignorando os valores obtidos nos cinco primeiros dias de vida dos eléctrodos, os resultados da Tabela 5.2.1.1 sugerem que os eléctrodos construídos apresentam geralmente uma óptima reprodutibilidade de resposta ao longo do tempo que, em geral, é inferior a 1 mV durante um dia de trabalho; contudo, por vezes, as variações de declive acarretam variações mais significativas para concentrações mais afastadas deste valor mediano. Como é em torno deste valor de concentração que se efectuam as determinações em que o eléctrodo é mais correntemente usado, podem, portanto, ser dispensadas calibrações muito frequentes. No entanto, o comportamento referido sugere que o eléctrodo deve ser periodicamente recalibrado durante a utilização, dependendo a frequência da calibração da amplitude das variações de concentração a que o eléctrodo for submetido e da natureza da matriz em que for utilizado.

São poucas as referências incluídas na literatura quanto à reprodutibilidade de resposta de outros eléctrodos sensíveis a catião cálcio, de modo a poderem ser estabelecidas comparações com o eléctrodo que se construiu. Contudo, as encontradas referem oscilações ou deslizamentos superiores aos verificados neste trabalho: Moody e Thomas |3| apontam, para o eléctrodo por eles construído, quando ensaiado em soluções de cloreto de cálcio 10^{-2} M, variações de potencial de cerca de 6 mV por dia; Cattrall |28|, para as melhores unidades que construiu, detectou diferenças de ± 1 mV em medições sucessivas sobre a mesma solução e refere que o eléctrodo da marca Orion, ensaiado simultaneamente, apresenta um deslizamento diário de 5 a 10 mV; por fim Owen |20| observou para os eléctrodos por ele construídos diferenças de 3 mV entre medições que distavam entre si de cerca de uma hora.

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detec ção

Quando se efectuou a determinação do valor destes parâmetros, para unidades com suporte de resina condutora, em soluções de cloreto de cálcio sem efectuar qualquer ajuste de força iónica, obteve-se para o valor do limite inferior de resposta linear cerca de 2×10^{-5} M e para o limite inferior de detecção cerca de 5×10^{-6} M, quer as determinações tives sem sido efectuadas pelo método das soluções separadas quer pelo método de adição da quantidade conhecida. Na fig. 5.2.1.1 apresenta-se uma curva de calibração típica, traçada pelo mé todo das soluções separadas, obtida com um eléctrodo com cer ca de 1 mês de utilização sistemática, indicando-se adicionalmente o tempo que os eléctrodos demoravam a adquirir um po tencial estável (a menos de ± 0,5 mV) em cada solução. Ensaios efectuados em condições experimentais semelhantes, com os mes mos eléctrodos, após mais de 3 meses de uso, conduziram aos mesmos resultados no que diz respeito quer ao valor do limite inferior de resposta linear e do limite inferior de detec ção quer aos tempos necessários para se atingir valores está veis para o potencial.

Os valores dos limites inferior de resposta linear e do de detecção obtidos para os eléctrodos com suporte de re sina condutora são semelhantes, ou até eventualmente melhores, que os indicados na literatura para outros eléctrodos que usam o bis-n-decilfosfato de cálcio em di-n-octilfenilfos fonato como sistema sensor, independentemente do tipo de cons trução utilizado. Por exemplo, Moody e Thomas obtiveram, para um eléctrodo de construção convencional, um limite inferior de resposta linear de 5×10^{-5} M |3| e um limite inferior de detecção de $7,5 \times 10^{-6}$ M |32|, enquanto que Freiser |58| obteve, para um eléctrodo de fio recoberto, valores para as mesmas grandezas de 10^{-4} M e 10^{-5} M respectivamente. Contudo, eléctrodos construídos com sensor de bis-di|4-(1,1,

3,3-tetrametilbutil) fenil| fosfato de cálcio em diversos solventes mediadores |32|, ou com um condutor neutro como sensor |48| permitiram efectuar determinações de catião cálcio a concentrações ligeiramente mais baixas, principalmente quando as medições foram efectuadas em soluções com força iónica ajustada.

Embora os valores do limite inferior de resposta linear e do limite inferior de detecção obtidos em soluções em que só está presente o catião cálcio e o respectivo contra ião, forneçam um ideia da extensão do intervalo de concentrações em que o eléctrodo pode ser utilizado, sob o ponto de vista prático interessa mais conhecer a forma como os valores destes parâmetros são afectados pela presença de outros iões em concentrações elevadas, por exemplo, quando se ajusta a força iónica das soluções ou quando se efectuam determinações em amostras onde outros iões estão presentes em grandes quantidades. No caso do eléctrodo sensível ao catião cálcio, é importante o conhecimento da influência da presença de outros iões nos valores do limite inferior de resposta linear e do limite inferior de detecção quando o eléctrodo é usado, por exemplo, em determinações do catião em soro sanguíneo, em que o catião sódio está presente em concentrações elevadas, ou em águas residuais, caso em que se impõe que as determinações sejam efectuadas na presença de concentrações elevadas de um sal apropriado, para compensar as frequentes variações de composição da matriz.

Com o objectivo de avaliar a extensão da referida influência para o eléctrodo sensível a catião cálcio com suporte de resina condutora determinaram-se os valores dos parâmetros em soluções com a força iónica ajustada a 0,1 M com cloreto de sódio ou cloreto de potássio. Na fig. 5.2.1.2 apresenta-se uma calibração típica obtida com a força iónica ajustada com cloreto de sódio; o valor do limite inferior de resposta linear é de cerca de 2×10^{-4} M e o do limite inferior

de detecção é de cerca de 6×10^{-5} M. Na fig. 5.2.1.3 apresenta-se uma calibração obtida em condições experimentais semelhantes na presença de cloreto de potássio, sendo os valores para os referidos parâmetros de 10^{-4} M e 4×10^{-5} M, respectivamente.

Estes resultados ilustram que o valor do limite inferior de resposta linear dos eléctrodos construídos é bastante condicionado pela presença de catiões alcalinos em solução, sendo, os valores dos limites inferior de resposta linear e de detecção, nas condições usadas nestas calibrações, cerca de dez vezes mais elevados do que os obtidos em soluções puras. Em suma, verifica-se que a sensibilidade do eléctrodo a catiões alcalinos condiciona, de forma indirecta, os valores dos referidos parâmetros e justifica a diferença de valores obtidos quando a força iónica foi ajustada com cloreto de sódio ou com cloreto de potássio.

Declive

As várias unidades construídas apresentaram entre si pequenas diferenças quanto aos valores do declive, que são, dum modo geral, ligeiramente mais elevados que o previsto teoricamente. Considerando os valores reunidos na Tabela 5.2.1.1 para as quatro unidades seleccionadas e que são representativas de muitas mais unidades construídas, pode-se concluir que o valor do declive varia, para os diferentes eléctrodos, entre 30 a 34 mV por década de concentração. Para cada unidade, porém, as oscilações de declive durante o período em que a resposta do eléctrodo se mantém satisfatória não excedem cerca de ± 1 mV/década em torno do respectivo valor médio.

Considerando os valores do declive obtidos para calibrações efectuadas no mesmo dia, que foram intervaladas entre si de cerca de 3 horas, as diferenças de declive observadas para cada eléctrodo são, geralmente, inferiores a 1 mV, o que permite utilizar estes eléctrodos em determinações pelo

método de adição sem necessidade de recorrer a calibrações demasiado frequentes.

Os valores do declive não são, na literatura, objecto de nenhuma discussão especial; contudo, nos casos em que são referidos valores, estes são próximos do teórico, como é o caso dos eléctrodos baseados num condutor neutro |48|, no bis-di|4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil| fosfato de cálcio |32|, ou numa série de ésteres de ácidos alquilfosfóricos |29|. Semelhantemente, Moody e Thomas |3|, no seu estudo inicial de eléctrodos de membrana de PVC com o sensor Orion 92-20-02, também indicaram ser de 30 mV/década de concentração o declive do eléctrodo por eles construído; contudo, num estudo posterior |32|, que incluiu uma reavaliação das características de funcionamento desses eléctrodos, já indicam para este parâmetro um valor de 33,5 mV por década de concentração, muito próximo do que se obteve no presente trabalho para os eléctrodos com o mesmo sensor, aplicado em suporte de resina condutora. Para os eléctrodos de fio recoberto, também construídos com o mesmo sensor, Freiser |58| encontrou, tal como nós, valores ligeiramente superiores aos previstos teoricamente, de 31 mV e 38 mV por década, quando os eléctrodos foram ensaiados quer em soluções de força iónica ajustada quer em soluções puras de cloreto de cálcio.

5.2.2 - TEMPO DE VIDA

Os resultados contidos na Tabela 5.2.1.1 conduzem à conclusão de que os eléctrodos quando submetidos a calibrações repetidas, se mantiveram em funcionamento durante mais de três meses, não se observando alteração significativa na qualidade do ajuste dos pontos experimentais das rectas de calibração, bem como do declive e reprodutibilidade. Além destas características, avaliações periódicas dos valores dos limites inferiores de resposta linear e de detecção e da velo-

cidade de resposta permitiram concluir que, ao longo do período referido, também estas características não sofreram alteração, o que significa que o tempo de vida acima indicado para os eléctrodos preparados neste trabalho constitui um período de tempo em que os eléctrodos mantêm todas as suas características de resposta.

O tempo de vida dos eléctrodos com suporte de resina condutora parece ser semelhante ao de outros eléctrodos sensíveis a catião cálcio. Num estudo recente do comportamento dos eléctrodos com membrana de PVC em que utilizaram o bis-di(4-octilfenil)fosfato de cálcio como sensor Moody e Thomas |32| referem como sendo de 3 meses, ou menos, o tempo de vida dos eléctrodos construídos; este dependeu, obviamente, da viscosidade e da solubilidade em água dos diversos solventes mediadores ensaiados. No mesmo trabalho, os autores referem também como sendo de cerca de 3 meses o tempo de vida de um eléctrodo de tipo convencional com o sensor da marca Orion ref. 92-20-02, o que parece ser mais realista que o valor indicado por eles anteriormente |3|, que era de 18 meses (este foi baseado no comportamento excepcional de uma das membranas construídas |62| o qual não foi confirmado posteriormente).

Muito provavelmente, é possível aumentar o tempo de vida dos eléctrodos sensíveis a catião cálcio com suporte de resina condutora, pois, sendo a membrana um reservatório de sensor, é possível, dentro de certos limites, aumentar a percentagem do sensor que se coloca nela (no presente trabalho usou-se, por razões de economia, somente metade do sensor que foi imobilizado em PVC noutros trabalhos |3, 51|). Contudo, dada a facilidade de preparação dos eléctrodos, tempos de vida da ordem de três meses como os obtidos são plenamente satisfatórios.

5.2.3 - CARATERÍSTICAS DINÂMICAS DE RESPOSTA

A velocidade de resposta dos eléctrodos foi avaliada em condições estáticas (fig. 5.2.3.1 e 5.2.3.2), aumentando a concentração de catião cálcio na solução em que o eléctrodo estava mergulhado. Considerando o registo das variações de potencial de que um exemplo é reproduzido na fig. 5.2.3.1, obtido com agitação suave da solução em que os eléctrodos estavam mergulhados, pode-se concluir que estes apresentam um valor estável para o potencial (a menos de ± 0,1 mV) ao fim de 1 minuto, parecendo ser a homogeneização da solução o factor limitante de uma estabilização intrinsecamente mais rápida do potencial. Esta ideia é sustentada pelos resultados reproduzidos na fig. 5.2.3.2, em que, com o mesmo eléctrodo, se repetiu a experiência, aumentando a velocidade de agitação da solução; neste caso obteve-se uma estabilização de potenciais entre 12 a 18 segundos, observando-se, em alguns casos, logo após a adição, um acréscimo brusco do valor do potencial para valores superiores ao de estabilização, o qual decresceu depois para este valor. Este efeito teve origem na rápida resposta do eléctrodo a um aumento local de concentração à sua superfície, após adição de solução concentrada, antes de ocorrer a homogeneização da solução.

O tempo que o eléctrodo demora a atingir um valor estável para o potencial é maior quando as experiências são realizadas pelo método das soluções separadas. Este comportamento foi verificado, por exemplo, quando se efectuou o traçado de uma recta de calibração pelo método das soluções separadas (fig. 5.2.1.1) e se registou o tempo necessário para o potencial do eléctrodo atingir um valor estável (a menos de ± 0,5 mV) em cada ponto; neste caso, observou-se, também, uma certa dependência do tempo de resposta da concentração do catião cálcio em solução.

Verificou-se, ainda que quando se utilizava o eléc

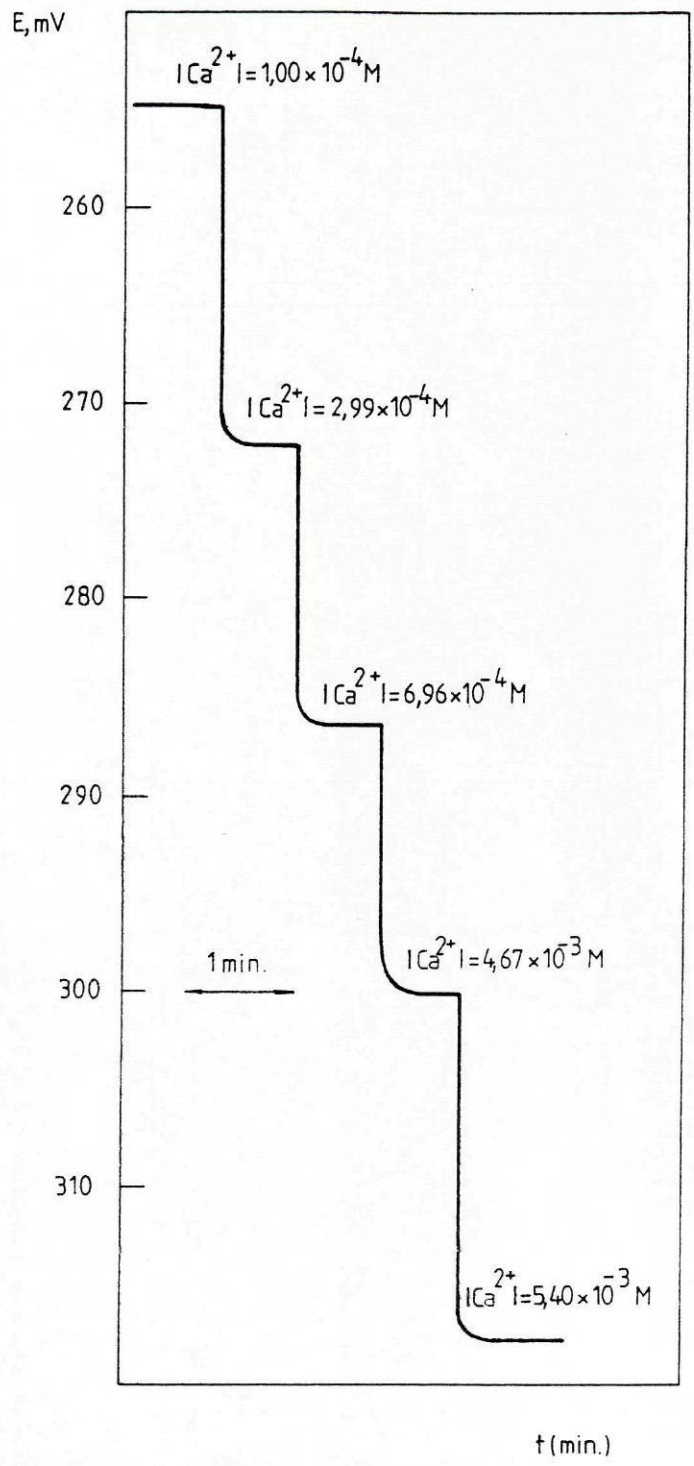


Fig. 5.2.3.1- Variação no tempo do potencial de um eléctrodo sensível ao catião cálcio quando se altera a concentração de catião entre os valores indicados, por adição de solução padrão de cloreto de cálcio

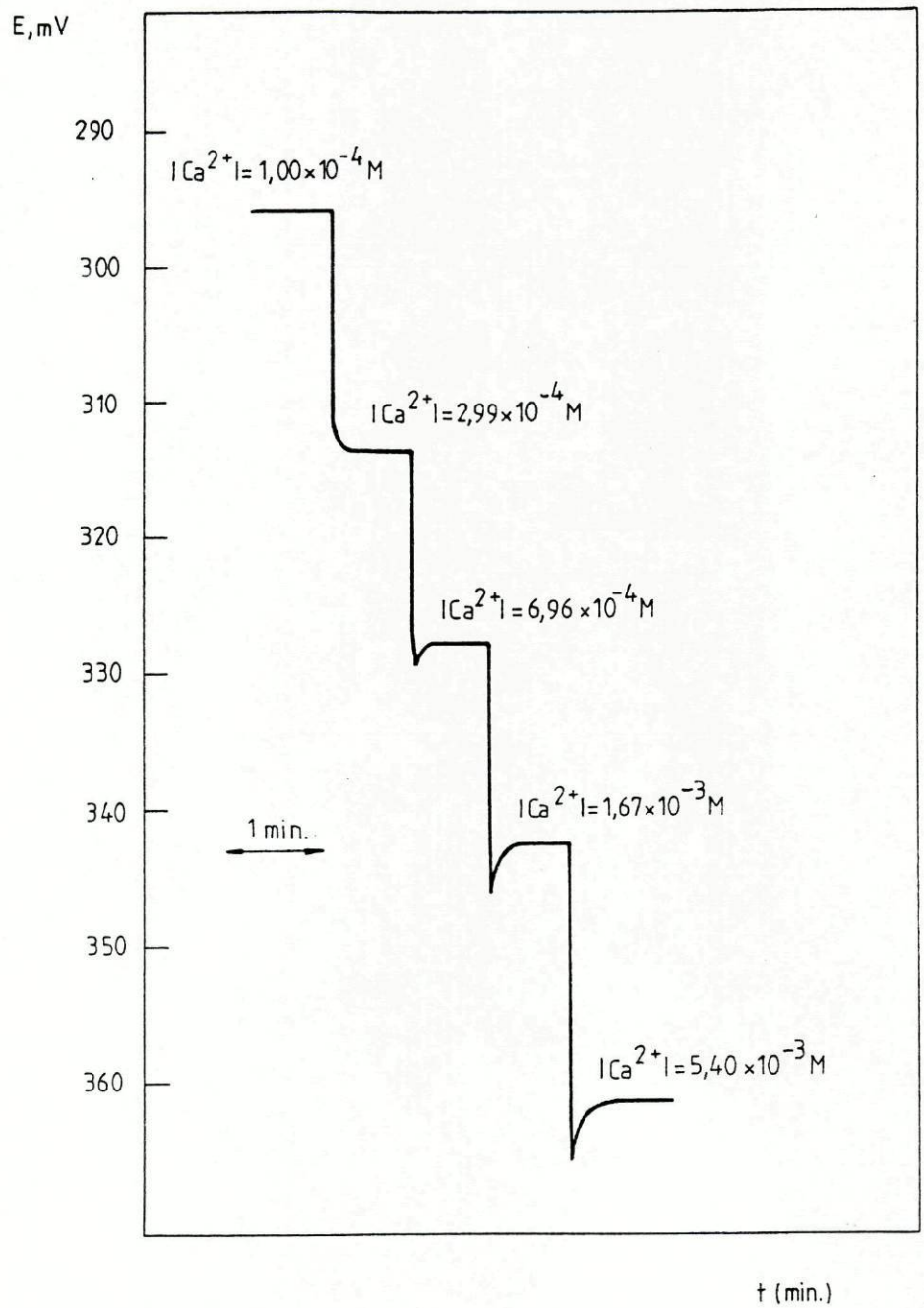


Fig. 5.2.3.2. Variação no tempo do potencial de um eléctrodo sensível ao catião cálcio quando se altera a concentração de catião entre os valores indicados, por adição de solução padrão de cloreto de cálcio

trodo em soluções muito diluídas, a velocidade de resposta era menor, principalmente quando antes as unidades tinham sido mantidas em contacto com soluções mais concentradas, por exemplo após terem sido colocadas a condicionar em cloreto de cálcio 0,1 M . Por isso, no traçado das rectas de calibração antes do eléctrodo ser mergulhado na solução mais diluída, foi geralmente lavado em água, com agitação, durante cerca de 2 minutos.

Embora a grandeza da velocidade de resposta dependa fortemente das condições experimentais usadas nas determinações, o que dificulta a comparação dos valores obtidos com outros referidos na literatura, pode-se concluir que os eléctrodos sensíveis a catião cálcio que se construiram apresentam uma velocidade de resposta semelhante à dos eléctrodos de construção convencional, para os quais Moody e Thomas |3| indicam ser de cerca de 6 segundos o tempo de resposta, que é também análoga à de eléctrodos de fio recoberto |58|.

Ao longo deste trabalho, não se encontrou nenhum sintoma indicativo de que a velocidade de resposta dos eléctrodos variasse ao longo da sua vida; algumas pequenas diferenças encontradas são atribuíveis a ligeiras variações das condições experimentais ou, eventualmente, à forma como a membrana foi aplicada no extremo do eléctrodo, não sendo, em nenhum caso, relacionáveis com a idade dos eléctrodos. A título de exemplo é de referir que a idade dos eléctrodos com que se efectuaram as determinações reproduzidas nas fig. 5.2.3.1 e 5.2.3.2 era de cerca de 3 meses.

5.2.4 - INFLUÊNCIA DO pH NO POTENCIAL DOS ELÉCTRODOS

A dependência do potencial de resposta dos eléctrodos do pH da solução em que estão mergulhados foi determinada efectuando o traçado dos respectivos diagramas de Reilley

para diversas concentrações de catião cálcio (fig. 5.2.4.1). A análise desta figura permite concluir que existe uma larga zona em que as variações de pH não afectam significativamente o potencial do eléctrodo; o limite superior da referida zona (pH ~ 10) é relativamente independente da concentração de catião cálcio em solução, enquanto que o respectivo limite inferior varia entre cerca de pH = 5,5 e 7,5 quando a concentração do ião principal varia entre 10^{-2} e 10^{-4} M.

A análise do diagrama de Reilley para estes eléctrodos revela também a ocorrência de um mínimo de potencial de resposta a um valor de pH inferior a 4, o qual se desloca para valores mais baixos à medida que a concentração em catião cálcio aumenta. Este comportamento, bem como a extensão do patamar operacional, foi também encontrado em outros eléctrodos que usam como sensor o bis-n-decilfosfato de cálcio, independentemente do tipo de construção utilizado: quer eléctrodos construídos pelo processo convencional |3|, quer eléctrodos de fio recoberto |58| quer, ainda, eléctrodos em que a grafite contacta directamente uma membrana plástica |59|, apresentam este comportamento.

Este problema pode ser diminuído por aumento do carácter electrofílico da cadeia alquilada, que desloca o mínimo dos diagramas de Reilley para valores mais baixos do pH, como foi demonstrado por Ruzicka |26| para eléctrodos em que se usou como sensor o bis-di(octilfenil) fosfato de cálcio e, posteriormente, confirmado com eléctrodos cujo sensor foi o bis-di|4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil|fosfato de cálcio |20, 32, 33|; nestes últimos, o referido mínimo desloca-se, de cerca de uma unidade, no sentido decrescente de pH, relativamente aos eléctrodos que usam com sensor o bis-n-decilfosfato de cálcio.

De referir, ainda, que os eléctrodos construídos por Simon |48|, com membranas cujo sensor é o N-N'-di|11-etoxicarbonil)undecil|-N-N'-4,5-tetrametil-3,6-dioxooctanodiamida

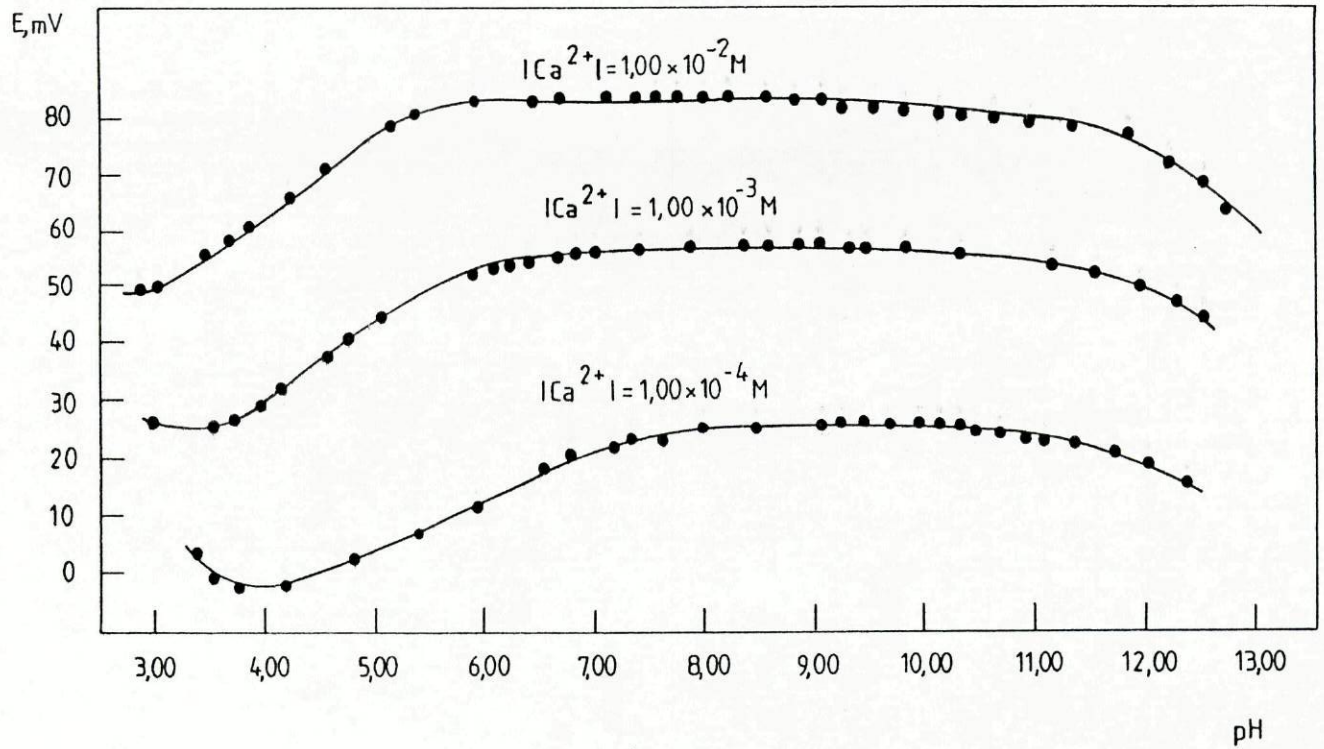


Fig. 5.2.4.1- Variação com o pH do potencial do eléctrodo sensível a catião cálcio quando mergulhado em soluções de diferentes concentrações no ião principal

cálcio, apresentam um patamar operacional mais extenso, entre 3 e 11 unidades de pH, em que não se observa o mínimo que surge no dos eléctrodos com sensor de condutor móvel carregado negativamente, discutidos anteriormente.

5.2.5 - INTERFERÊNCIAS

Os resultados da determinação da extensão das interferências de espécies catiónicas bivalentes nos eléctrodos construídos, realizada pelo método das soluções separadas, são apresentados na Tabela 5.2.5.1; os referentes às interferências catiónicas de carga unitária, obtidos pelo método da interferência fixada, na Tabela 5.2.5.2. Nas fig. 5.2.5.1 a 5.2.5.3 apresentam-se resultados típicos de determinações referentes a este último caso, os quais são elucidativos quanto à extensão das interferências e às limitações que estas colocam à utilização dos eléctrodos. A indicação exclusiva dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos, no caso da interferência de catiões monovalentes num eléctrodo sensível a uma espécie bivalente, não fornece uma visão realista da situação, já que a forma da equação 2.3.4.5, em que aparece em denominador o quadrado da actividade do ião interferente, contribui para o aparecimento de valores artificialmente elevados dos coeficientes de selectividade potenciométricos.

Na Tabela 5.2.5.3 reunem-se, para efeitos de comparação, os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos obtidos para o eléctrodo com suporte de resina condutora preparado neste trabalho, e os recolhidos da literatura para outros eléctrodos, construídos por processos diferentes, mas que usam também o sensor da marca Orion, ref. 92-20-02, bem como para eléctrodos que incorporam outros sensores. Assim, na segunda coluna indicam-se os valores referentes ao eléctrodo da marca Orion com reservatório |63|; nas três co-

Tabela 5.2.5.1

Valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos $K^{POT}_{Ca,X}$ do eléctrodo sensível a catião cálcio com suporte de resina condutora, relativamente a catiões bivalentes indicados [a]

Interferente X	$\log K^{POT}_{Ca,X}$			$K^{POT}_{Ca,X}$		
	5×10^{-4}	5×10^{-3}	5×10^{-2}	5×10^{-4}	5×10^{-3}	5×10^{-2}
Mg^{2+}	-1,5±0,2	-2,1±0,2	-2,4±0,2	$3\times10^{-2}\pm1\times10^{-2}$	$8\times10^{-3}\pm2\times10^{-3}$	$4\times10^{-3}\pm2\times10^{-4}$
Mn^{2+}	-0,60±0,05	-0,81±0,06	-1,05±0,09	$2,5\times10^{-1}\pm3\times10^{-2}$	$1,6\times10^{-1}\pm2\times10^{-2}$	$9\times10^{-2}\pm1\times10^{-2}$
Ba^{2+}	-2,2±0,4	-3,5±0,1	-3,9±0,1	$5\times10^{-3}\pm1\times10^{-3}$	$4\times10^{-4}\pm1\times10^{-4}$	$1,5\times10^{-4}\pm5\times10^{-5}$
Sr^{2+}	-1,9±0,1	-2,35±0,09	-2,37±0,09	$1,3\times10^{-2}\pm4\times10^{-3}$	$4,6\times10^{-3}\pm9\times10^{-4}$	$4,3\times10^{-3}\pm9\times10^{-4}$
Ni^{2+}	-1,9±0,1	-2,68+0,09	-3,16±0,06	$1,4\times10^{-2}\pm4\times10^{-2}$	$2,1\times10^{-3}\pm5\times10^{-4}$	$7\times10^{-4}\pm1\times10^{-4}$
Zn^{2+}	-1,3±0,2	-2,1±0,2	-2,2±0,1	$5\times10^{-2}\pm2\times10^{-2}$	$8\times10^{-3}\pm5\times10^{-3}$	$6\times10^{-3}\pm2\times10^{-3}$

a) Valor médio de 8 determinações com 4 eléctrodos, efectuadas pelo método das soluções separadas

Tabela 5.2.5.2
Valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos $K^{POT}_{Ca,X}$ do eléctrodo sensível a catião cálcio com suporte de resina condutora relativamente aos catiões monovalentes indicados[a]

Interferente X	$\log K^{POT}_{Ca,X}$	$K^{POT}_{Ca,X}$
Na^+	-2,25±0,06	$5,1\times10^{-3}\pm4\times10^{-4}$
K^+	-2,81±0,03	$1,6\times10^{-3}\pm1\times10^{-4}$
NH_4^+	-1,95±0,04	$1,1\times10^{-2}\pm1\times10^{-3}$

a) Valor médio de 8 determinações com 4 eléctrodos, efectuadas pelo método das soluções misturadas

Tabela 5.2.5.3

Comparação dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos com suporte de resina condutora com os valores contidos na literatura para outros eléctrodos sensíveis a catião cálcio

Inter-ferentes	Resina condutora[a]	Ref [63][b]	Ref [3][c]	Ref [59][d]	Ref [4][e]	Ref [26][f]	Ref [39][g]	Ref [32][h]
Mg^{2+}	8×10^{-3}	4×10^{-2}	$4{,}4\times10^{-3}$ a $1{,}4\times10^{-1}$	6×10^{-4}	$1{,}4\times10^{-2}$	$2{,}5\times10^{-4}$	4×10^{-5}	$2{,}1\times10^{-2}$
Sr^{2+}	$4{,}6\times10^{-3}$	7×10^{-2}	-	-	$2{,}1\times10^{-2}$	$1{,}7\times10^{-2}$	-	$4{,}1\times10^{-2}$
Ba^{2+}	4×10^{-4}	4×10^{-2}	$2{,}9\times10^{-3}$ a $8{,}8\times10^{-2}$	$1{,}8\times10^{-3}$	$3{,}6\times10^{-3}$	$2{,}5\times10^{-4}$	-	9×10^{-3}
Ni^{2+}	$2{,}1\times10^{-3}$	-	-	3×10^{-3}	$3{,}9\times10^{-3}$	-	-	$1{,}3\times10^{-2}$
Zn^{2+}	8×10^{-3}	-	$9{,}4\times10^{-3}$ a $8{,}8\times10^{-1}$	$2{,}7\times10^{-1}$	32,3	$6{,}0\times10^{-2}$	$1{,}4\times10^{-4}$	3×10^{-1}
K^{+}	$1{,}6\times10^{-3}$	10^{-3}	$2{,}7\times10^{-3}$ a $4{,}1\times10^{-1}$	-	-	$2{,}0\times10^{-6}$	-	$1{,}8\times10^{-2}$
Na^{+}	$5{,}1\times10^{-3}$	10^{-3}	$5{,}4\times10^{-3}$ a $2{,}9\times10^{-1}$	-	-	$6{,}3\times10^{-6}$	$3{,}2\times10^{-4}$	$1{,}7\times10^{-2}$
NH_4^{+}	$1{,}1\times10^{-2}$	-	-	-	-	-	-	-

a) Valores recolhidos das tabelas 5.2.5.1 e 5.2.5.2
b) Eléctrodo da marca Orion, modelo 92-20
c) Sensor da marca Orion 92-20-02, imobilizado em PVC; utilizado num eléctrodo de construção convencional
d) Sensor da marca Orion 92-20-02, imobilizado em PVC; membrana contactada por um cilindro de grafite
e) Sensor da marca Orion 92-20-02, imobilizado em PVC; eléctrodo de fio recoberto
f) Sensor dioctilfenilfosfato, imobilizado em PVC; utilizado num eléctrodo de construção convencional
g) Sensor N-N'-di[(11-etoxicarbonil)undecil]-N-N'-4,5-tertametil-3,6-dioxooctanodiamida cálcio, imobilizado em PVC; utilizado num eléctrodo de construção convencional
h) sensor bis-di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfato de cálcio, imobilizado em PVC; utilizado num eléctrodo de construção convencional

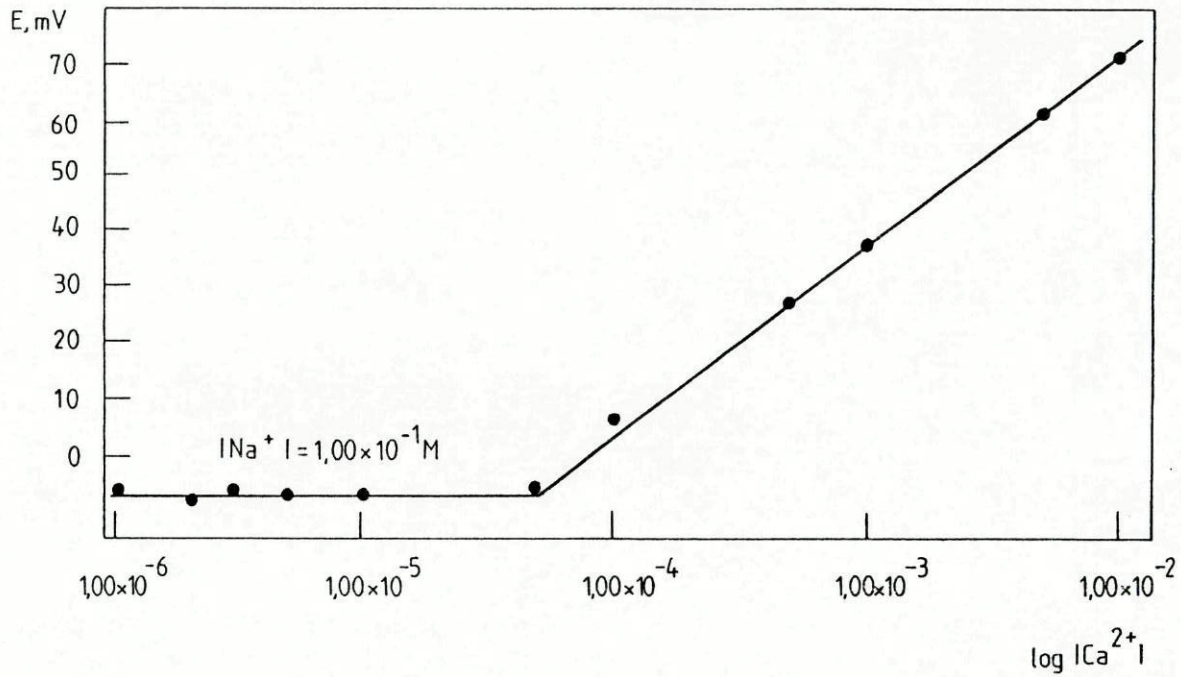


Fig. 5.2.5.1- Determinação da interferência do catião sódio no eléctrodo sensível a catião cálcio, efectuada pelo método das soluções misturadas

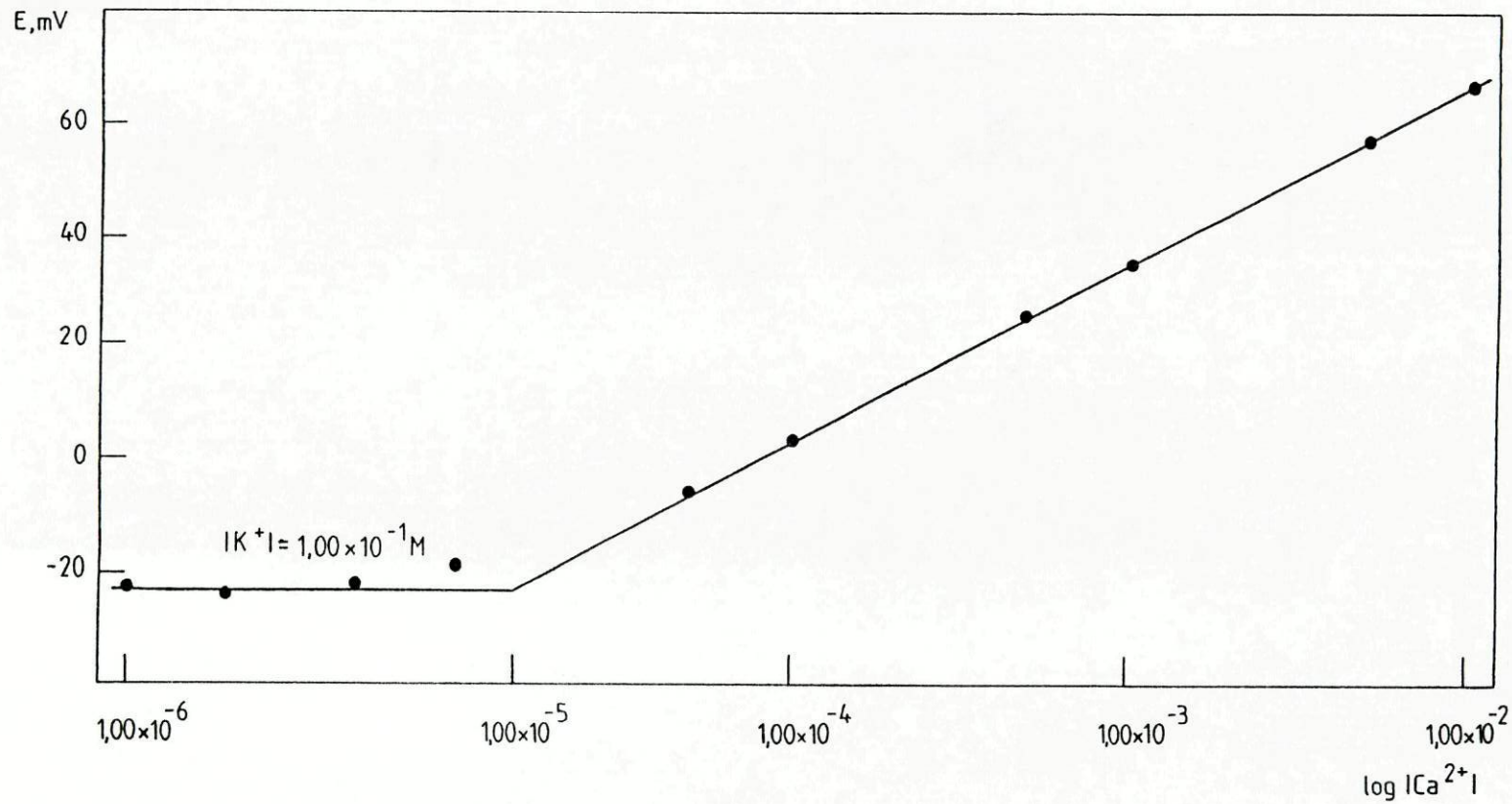


Fig. 5.2.5.2.- Determinação da interferência do catião potássio no eléctrodo sensível a catião cálcio, efectuada pelo método das soluções misturadas

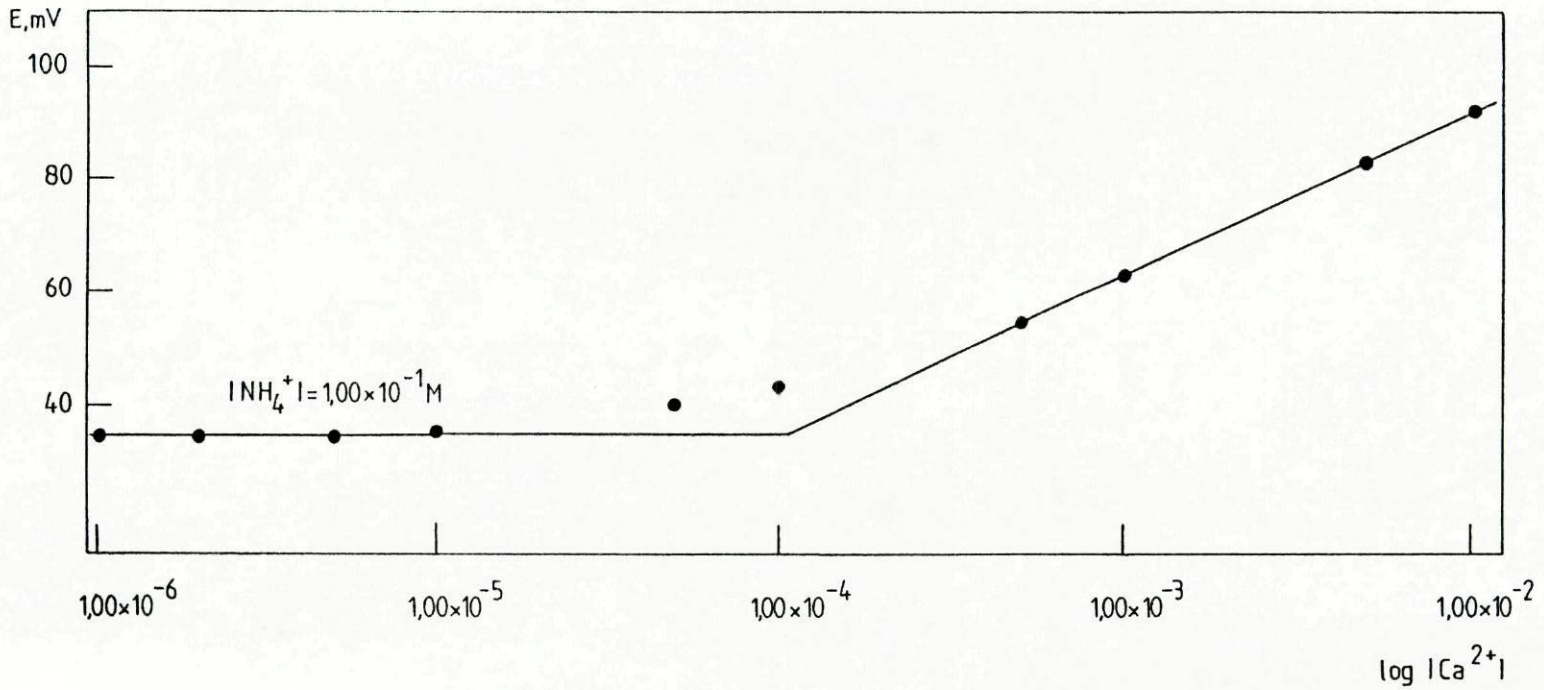


Fig. 5.2.5.3- Determinação da interferência do catião amónio no eléctrodo sensível a catião cálcio, efectuada pelo método das soluções misturadas

lunas seguintes, os resultados obtidos com o mesmo sensor imobilizado em PVC mas aplicado em eléctrodos construídos pelo processo convencional de Moody e Thomas |3| ou sem solução de referência interna |58, 59|; por fim; nas três últimas colunas, indicam-se os valores obtidos com eléctrodos em que se utilizam outros sensores |26, 32, 48|.

A extensão das interferências no eléctrodo que se construiu é muito semelhante, ou mesmo menor, que as referidas para os outros eléctrodos que utilizam o mesmo sensor; contudo, o mesmo já não se observa relativamente aos eléctrodos em que o sensor é o bis-di(octilfenil)fosfato de cálcio |26|, o bis-di|4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil|fosfato de cálcio |32| ou o N-N'-di|11-etoxicarbonil)undecil|-N,N'-4,5-tetrometil-3,6-dioxooctonodiamida cálcio |48|. Estes eléctrodos apresentam maior selectividade, designadamente em relação a catião sódio, o que é importante quando se pretendem usar os eléctrodos para efectuar determinações de catião cálcio em águas ou em soro sanguíneo.

Com o eléctrodo sensível a catião cálcio observou-se, quando mergulhado em soluções catião zinco(II), um efeito semelhante ao referido anteriormente para os eléctrodos sensíveis a catião potássio, quando sujeitos à mesma interferência: quando em contacto com o catião zinco(II) o eléctrodo fica seriamente afectado, sendo a interferência muito mais séria do que o valor obtido para o respectivo coeficiente de selectividade potenciométrico sugere. Este efeito foi também detectado por Moody e Thomas |3, 49|, para os eléctrodos de construção convencional com o mesmo sensor; estes autores referem ser necessário um condicionamento de cerca de 1 hora para os eléctrodos recuperarem as características de funcionamento. Contudo, para os eléctrodos com suporte de resina condutora observou-se serem necessários períodos de condicionamento bastante mais longos (24 a 48 horas) para conseguir a recuperação, e verificou-se, mesmo que algumas unidades não chegavam a readquirir as características anteriores; este com

portamento é semelhante ao observado por Cattrall |29| para o eléctrodo de fio recoberto.

5.3 - ELÉCTRODO SENSÍVEL AO CATIÃO CÁLCIO DESTINADO A MEDIÇÕES EM PEQUENOS VOLUMES

Como se discutirá promenorizadamente nas conclusões gerais, a vantagem mais significativa do processo de construção baseado na aplicação de uma película de PVC com sensor imobilizado sobre um suporte de resina condutora, é a sua grande versatilidade, que possibilita a construção de dispositovos com variadas configurações. No caso dos eléctrodos selectivos para catião cálcio, como já se afirmou, eles têm sido muito utilizados na determiação do catião em soro sanguíneo, caso em que a quantidade da amostra dispendida em cada ensaio é muitas vezes um parâmetro crítico; por isso, a versatilidade do processo de construção foi explorada na construção de um dispositivo que permitisse a utilização dos sensores com uma pequena quantidade de amostra.

Verificou-se que o dispositivo construído apresentou características de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos de forma vulgar, designadamente quanto ao limite inferior de resposta linear e ao declive; contudo, a velocidade de resposta que se obtém é bastante menor (cerca de 5 minutos), muito provavelmente por não se poder agitar a solução, o que desacelera o estabelecimento do equilíbrio à superfície da membrana.

5.4 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Os eléctrodos sensíveis a catião cálcio, construídos no presente trabalho, com o sensor imobilizado numa membrana de PVC aplicada sobre um suporte de resina condutora de prata, apresentam características de funcionamento semelhantes às de eléctrodos construídos por processos diferentes e que usam também como sensor bis-n-decilfosfato de cálcio em di-n-octilfenilfosfato, designadamente o eléctrodo da marca Orion da série 92-20, um eléctrodo de construção convencional de Moody e Thomas |3, 49|, um eléctrodo de fio recoberto de Freiser |58| e um eléctrodo em que a membrana de PVC é construída pelo processo convencional e em que o contacto se estabelece por um cilindro de grafite |59|.

O processo de construção desenvolvido, cuja aplicabilidade à construção de eléctrodos sensíveis a catião cálcio ficou demonstrada, constitui uma boa alternativa aos processos referidos anteriormente, designadamente aos de construção de eléctrodos sem solução de referência interna.

A avaliação das características de funcionamento do eléctrodo evidenciou as mesmas desvantagens que as de outros eléctrodos construídos com o mesmo sensor com respeito aos eléctrodos que usam como sensor o bis-di(4-octilfenil)fosfato de cálcio ou o bis-di|4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil| fosfato de cálcio dissolvidos em dioctilfenilfosfonato e o N-N'-di|(11-etoxicarbonil)undecil|-N-N'-4,5-tetrametil- 3,6-dioxooctanodiamida cálcio em 2-nitrofeniloctileter, nomeadamente uma certa sensibilidade à variação de pH e selectividade limitada relativamente aos catiões sódio e potássio.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] J. Vesely, D. Weiss e K. Stulik, **Analysis with Ion Selective Electrodes**, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1978)

[2] G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Ion Selective Electrode Rev.**, **1**,3 (1979)

[3] G.J. Moody, R.B. Oke e J.D.R. Thomas, **Analyst, 95**, 910 (1970)

[4] D. Jagner e J.P.O. Jansen, **Anal. Chim. Acta, 80**, 9 (1975)

[5] M. Whitfield e J.V. Leyendekhers, **Anal. Chim. Acta, 45**, 383 (1969)

[6] M. Whitfield, J.V. Leyendekhers e J.D. Kerr, **Anal. Chim. Acta, 45**, 399 (1969)

[7] A. Hulanicki e M. Trojanowicz, **Anal. Chim. Acta, 68**, 155 (1974)

[8] J.W. Ross, em R. A. Durst (ed.), **Ion Selective Electrodes, N.B.S. Special Publication 314**, (1969)

[9] K.L. Cheng, J.C. Hung e D.H. Prager, **Microchem. J. , 18**, 256 (1973)

[10] E.B. Doiron e E. Chamberland, **Commun. in Soil Science and Plant Analysis**, **4**, 205 (1973)

[11] J. Kotek e J. Dolezal, **Anal. Chim. Acta, 120**, 93 (1980)

[12] Orion Research Inc., **Application Bulletin nº8** (1970)

[13] Orion Research Inc., **Application Bulletin nº9** (1969)

[14] A. Craggs, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 104**, 961 (1979)

[15] M.M. Emara e N.A. Farid, **Anal. Lett., A11**, 797 (1978)

[16] D. Schwartz, **Clin. Chim. Acta, 64**, 227 (1975)

[17] H. D. Schwartz, M.R. Bristow e R.H. Goldman, **Clin. Research, 24**, 3 (1976)

[18] J. Ruzicka e J.C. Tjell, **Anal. Chim. Acta, 47**, 475 (1969)

[19] A.K. Covington e R.A. Robinson, **Anal. Chim. Acta, 78**, 219 (1975)

[20] H.M. Brown, J.P. Pemberton e J.W. Owen, **Anal. Chim. Acta, 85**, 261 (1976)

[21] U. Flora, R. Gennaro e D. Ronco, **Analytical Biochemistry, 102**, 77 (1980)

[22] V.M.C. Madeira, **Biochemical and Biophysical Research Communications, 6a**, 870 (1975)

[23] A.J. Frend, G.J. Moody, J.D.R. Thomas e B.J. Birch, **Analyst, 108**, 1357 (1983)

[24] A. Shatkay, **Anal. Chem., 39**, 1056 (1967)

[25] J.W. Ross, **Science, 156**, 1378 (1967)

[26] J. Ruzicka, E.H. Hansen e J.C. Tjell, **Anal. Chim. Acta, 67**, 155 (1973)

[27] G.H. Griffiths, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **J. Inorg. Nucl. Chem., 34**, 3043 (1972)

[28] R.W. Cattrall, D.M. Drew e I.C. Hamilton, **Anal. Chim. Acta, 76**, 269 (1975)

[29] R.W. Cattrall e D.M. Drew , **Anal. Chim. Acta, 77**, 9 (1975)

[30] A. Craggs, P.G. Delduca, L. Keil, B.J. Key, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **J. Inorg. Nucl. Chem., 40**, 1483 (1978)

[31] A. Hulanicki, M. Trojanowicz e Z. Augustowska , **Chem. Anal. (Warsaw), 26**, 114 (1981)

[32] G.J. Moody, N.S. Nassory e J.D.R. Thomas, **Analyst, 103**, 68 (1978)

[33] L. Keil, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Anal. Chim. Acta, 96**, 171 (1978)

[34] A. Craggs, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Analyst, 104**, 412 (1979)

[35] G.J. Moody, N.S. Nassory e J.D.R. Thomas, **Talanta, 26**, 873 (1979)

[36] A. Craggs, B. Doyle, S.K.A.G. Hassan, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Talanta, 27**, 277 (1980)

[37] A.J. Frend, G.J. Moody, J.D.R. Thomas e B.J. Birch, **Analyst, 108**, 1072 (1983)

[38] R.W. Cattrall, M.J. Newlands e M.F. Mackay, **Anal. Chim. Acta, 155**, 235 (1983)

[39] N. Lakshminarayanaiah, **Journal of Membrane Science, 8**, 255 (1981)

[40] G.J. Moody, N.S. Nassory e J.D.R. Thomas, **Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 16**, 32 (1979)

[41] K. Garbett e K. Torrance, IUPAC, **International Symposium on Ion Selective Electrodes**, paper 27, Cardiff (1973)

[42] A. Craggs, L.Keil, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Talanta, 22**, 907 (1975)

[43] J.D.R. Thomas, **Lab. Practice**, 857 (1978)

[44] K. Garbett, **Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 12**, 60 (1975)

[45] A.M.Y. Jaber, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 102**, 943 (1977)

[46] A.K. Covington e N. Kumar, **Anal. Chim. Acta, 85**, 175 (1976)

[47] D. Ammann, E. Pretsch e W. Simon, **Tetrahedron Letters, 24**, 2473 (1972)

[48] D. Ammann, M. Guggi, E. Pretsch e W. Simon, **Anal. Lett., 8**, 709 (1975)

[49] G.H. Griffiths, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Analyst, 97**, 420 (1972)

[50] E. Pretsch, D. Ammann e W. Simon, **Research/Development, 25**, 20 (1974)

[51] A. Craggs, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **J. Chem. Ed., 51**, 541 (1974)

[52] A. Craggs, L. Keil, B.J. Key, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **J. Inorg. Nucl. Chem., 37**, 577 (1975)

[53] W.E. Morf, G. Kahr e W. Simon, **Anal. Lett., 7**, 9 (1974)

[54] B.W. Lloyd, F.L. O'Brien e W.D. Wilson, **J. Chem. Ed., 53**, 329 (1976)

[55] W. Simon, **Science and Industry, 8**, 1 (1976)

[56] S. Kamata, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, **Anal. Chim. Acta, 108**, 385 (1979)

[57] J. Petranek e O. Ryba, **Anal. Chim. Acta, 128**, 129 (1981)

[58] R.W. Cattrall e H. Freiser, **Anal. Chem., 43**, 1905 (1971)

[59] A. Ansaldi e S.I. Epstein, **Anal. Chem., 45**, 595 (1973)

[60] S.K.A.G. Hassan, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 105**, 147 (1980)

[61] M. Ghosh, M.R. Dhaneshwar, R.G. Dhaneshwar e B. Ghosh, **Analyst, 103**, 768 (1978)

[62] J.D.R. Thomas, Comunicação Privada

[63] G.A. Rechnitz e Z.F. Lin, **Anal.Chem., 40**, 696 (1969)

6 - CONCLUSÕES GERAIS

6.1 - AVALIAÇÃO GLOBAL DO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO

A preparação e estudo das características de funcionamento dos eléctrodos sensíveis ao anião nitrato e catiões potássio e cálcio com sensor imobilizado numa membrana de PVC aplicada num suporte de resina condutora teve como intenção principal introduzir e avaliar a técnica de construção usada como técnica geral de montagem de eléctrodos selectivos de condutor móvel.

As unidades obtidas são robustas e de fácil manuseamento, e apresentam, na generalidade, características de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos de membrana de PVC de construção convencional, desenvolvida por Moody e Thomas |1-3| preparados com os mesmos sensores.

Os eléctrodos com suporte de resina condutora, apresentam, porém, maior durabilidade que estes últimos, a qual parece depender um pouco da espessura da membrana (não se efec

tuaram experiências planeadas expressamente para comprovar este facto). Dada a diversidade de factores externos que podem afectar a durabilidade de um eléctrodo deste tipo, quanto a este ponto é tanto mais difícil estabelecer comparações precisas quanto mais longo for o tempo de vida do eléctrodo. Nos casos estudados, aquele em que foi mais evidente a maior durabilidade do eléctrodo com suporte de resina condutora relativamente ao eléctrodo de construção convencional, foi o caso do eléctrodo sensível a catião potássio, mas esta observação pode ser o resultado de estes eléctrodos serem os de tempo de vida mais curto. De referir que num estudo recente das características de funcionamento de eléctrodos sensíveis a cloroacetatos |4, 5, 6| com sensor imobilizado em PVC, em que foram comparadas as características de funcionamento de eléctrodos construídos pelo processo convencional e de eléctrodos com suporte de resina condutora, se verificou também que estes últimos, particularmente os sensíveis a tricloroacetato, apresentaram maior durabilidade.

O processo de construção desenvolvido apresenta as vantagens inerentes aos eléctrodos sem solução de referência interna, como seja a possibilidade de serem utilizados e transportados em qualquer posição e, obviamente, estarem isentos dos problemas de mau contacto entre a solução de referência interna e a face interior da membrana sensora; o processo constitui, também, a alternativa mais viável quando a composição da membrana e o ião principal a que esta for sensível dificultarem a escolha de um sistema de solução e eléctrodo de referência interna, como aconteceu, por exemplo, no caso dos eléctrodos sensíveis a brometo e iodeto construídos por Hulanicki |7|.

Por outro lado, verifica-se que a quantidade de sensor que é necessário dispor para construir um eléctrodo deste tipo é menor que a requerida pelas técnicas de consção alternativas; para a preparação de cada eléctrodo é so-

mente necessário usar a quantidade de membrana estritamente necessária ao enchimento da cavidade talhada no suporte de resina condutora, o que permite uma economia significativa de reagentes, importante por, na generalidade, os sensores e os solventes mediadores serem dispendiosos. Quanto a este pormenor os eléctrodos com suporte de resina condutora apresentam vantagens relativamente aos de construção convencional porque, neste caso, há necessidade de construir uma "membrana mãe" a partir da qual se cortam, com perdas, membranas menores; bem como relativamente aos de fio recoberto, devido à necessidade de preparar uma quantidade de solução suficiente para efectuar as sucessivas imersões do fio de platina, e que em grande parte não é usada.

Neste processo de construção, devido à forma como o sensor é aplicado no extremo do corpo do eléctrodo parece possível regular, no caso de haver interesse, a espessura da membrana utilizada, para o que basta controlar a profundidade da cavidade talhada na resina condutora; este controle da espessura da película sensora é mais difícil de conseguir com precisão nos eléctrodos de fio recoberto ou nos de construção convencional.

Considerando o custo elevado da prata ou da platina, bem como os custos e a dificuldade de fixação destes metais no extremo de tubos de vidro, além da já referida possibilidade de economizar ao máximo o sensor utilizado, pode-se concluir que a construção dos eléctrodos com suporte de resina condutora, pelo processo descrito, é não só mais fácil, como também mais económica, do que a dos eléctrodos de fio recoberto. A robustez e durabilidade do conjunto constituido pelo corpo do eléctrodo e camada de resina condutora aplicada no seu extremo, associadas à forma de aplicação da membrana, permite que cada corpo de eléctrodo possa ser utilizado muitas vezes, pois quando uma película sensora perde as características de funcionamento ou a sua utilização dei-

xa de ter interesse, pode ser substituída por outra, com o mesmo sensor ou com outro sensível a uma espécie diferente.

Relativamente aos eléctrodos de construção convencional que incorporam um eléctrodo e uma solução de referência interna, os eléctrodos com suporte de resina condutora apresentam a desvantagem de uma menor estabilidade quando se consideram períodos de tempo de várias semanas e uma menor reprodutibilidade entre as diversas unidades de um mesmo tipo de eléctrodos; este comportamente é semelhante ao dos eléctrodos de fio recoberto, não constituindo, na maioria dos casos, uma limitação à utilização prática dos eléctrodos.

O processo de construção apresentado, devido à sua grande versatilidade, possibilita a construção de dispositivos extremamente simples que permitem efectuar medições com pequenas amostras por processos convencionais, como se demostrou neste trabalho para o caso do catião cálcio; este facto é particularmente importante no caso de não se poder dispor de grandes volumes de solução a ensaiar, como, por exemplo, no caso de fluídos biológicos.

A característica mais significativa dos eléctrodos construídos é, talvez, a possibilidade de construir facilmente unidades com as configurações mais diversas. A presente técnica foi aplicada recentemente à construção de detectores potenciométricos para análise por injecção em fluxo, quer na forma de "sandwich", em que o fluxo toca tangencialmente a superfície da membrana numa zona bem definida |8|, quer na forma tubular em que o dispositivo apresenta características superiores e é completamente integrado no sistema de condução do fluxo |9|. Este último tipo de detectores é particularmente importante, pois permite que a detecção potenciométrica em análise por injecção em fluxo deixe de ser inevitavelmente um processo de fim de linha, o que, conjuntamente com a vantagem de ser um processo de detecção não destrutivo, permite a realização de detecção multiparamétrica.

Por outro lado, a utilização de uma resina condutora com base de prata como processo de suportar e efectuar o contacto com uma película de PVC em que o sensor se encontra imobilizado, é uma técnica de construção geral que pode ser estendida a muitos outros sistemas sensores. Este facto já foi comprovado por trabalhos recentemente realizados em que o processo de construção aqui descrito foi usado na construção de outros eléctrodos sensíveis a: mono, di e tricloroacetato |4, 5, 6|, em que se usaram como sensores os respectivos sais de aliquiat 336 em n-decanol; perclorato |10, 11|, em que se usou como sensor o perclorato de trioctilmetilamónio em p-nitrocimeno, nitrato |10, 12| com o nitrato de tetraoctilamónio em dibutilftalato como sensor; e cálcio como sensor constituído por o bis-di-|4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil| fosfato de cálcio em triamilfosfato |11|.

6.2. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] J.E.W. Davies, G.J. Moody, G.D. Price e J.D.R. Thomas, **Lab. Practice, 22**, 20 (1973)

[2] J.E.W. Davies, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, **Analyst, 97**, 87 (1972)

[3] G.J. Moody, R.B. Oke e J.D.R. Thomas, **Analyst, 95**, 910 (1970)

[4] M.C.B.S. Montenegro, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Resumo das Comunicações ao 6º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química**, Porto, 1983, Comunicação PC45

[5] M.C.B.S. Montenegro, **Estudo de eléctrodos de Membrana de PVC Sensiveis a Cloroacetatos**, Dissertação para provas de Capacidade Pedagógica e Cientifica, Porto, 1984

[6] M.C.B.S. Montenegro, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Rev. Port. Quim.**, aceite para publicação (1984)

[7] A. Hulanicki e R. Lewandowski, **Chem. Anal. (Warsaw), 19**, 53 (1974)

[8] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, A. Florido, J.L.F.C. Lima, A. Machado e J. Paulis, **Abstracts of Communications to the Symposium on Electrochemical Sensors**, Comunicação B1, Roma, 1984

[9] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. M. Paulis, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, **Anal. Chim. Acta, 164**, 147, 1984

[10] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C.. Machado e J. Paulis, **Resumo das Lições Plenárias e das Comunicações ao 7º Encontro Nacional de Química (Sector de Investigação)** Comunicação PB 38, Lisboa, 1984

[11] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, M. Blanco. A. Florido, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e J. Paulis, **Abstracts of Communications of the 3rd International Congress in Environmental Chemistry,** Comunicação 10 P, Barcelona, 1984

[12] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado , A. Florido, S. Alegret, e J. M. Paulis **Quim. Anal.**, aceite para publicação (1984)

CONCLUSÕES GLOBAIS

Na elaboração desta tese optou-se por, ao longo deste trabalho, fazer a discussão dos resultados e retirar as respectivas conclusões à medida que iam sendo apresentados, para vincar as conclusões específicas de cada caso tratado; por isso, nesta secção somente serão evidenciadas muito brevemente as conclusões de índole geral do trabalho desenvolvido.

Os resultados apresentados evidenciam que a utilização de uma resina condutora epoxi com prata para suporte de membranas sensoras serve de base a um processo geral de construção de eléctrodos selectivos de iões, porque é aplicável à construção de eléctrodos quer de membrana cristalina quer de condutor móvel. No primeiro caso, a resina desempenha, simultaneamente, um papel de condutor eléctrico, de suporte sensor e de condicionante da sua composição, como se fosse um contacto directo de prata metálica. No caso dos eléctrodos de condutor móvel, a resina constitui uma base condutora sobre a qual se fixa uma membrana de PVC, com o sensor disperso.

Os resultados contidos na Primeira Parte, referentes aos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre(II), chumbo(II) e cádmio(II) que usam como sensores misturas de sulfureto de prata(I) e sulfureto do respectivo ião principal, confirmam que o processo de construção desenvolvido constitui uma técnica fácil e económica para obter eléctrodos de membrana cristalina que, na generalidade, apresentam características de funcionamento semelhantes às das unidades comerciais, podendo constituir uma boa alternativa à utilização destes.

Os resultados obtidos com os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto e brometo baseados em sensores com sais de mercúrio, contidos na Segunda Parte deste trabalho, mostram que o processo de construção desenvolvido, além das vantagens anteriormente referidas, permite adicionalmente, em certos casos, obter eléctrodos com características de funcionamento superiores à dos eléctrodos comerciais que usam o mesmo tipo de sensor numa membrana prensada.

No caso dos eléctrodos de condutor móvel, cujos resultados se apresentam na Terceira Parte deste trabalho, não são tão acentuadas, como no caso dos eléctrodos de membrana cristalina as vantagens de facilidade de construção e de natureza económica, relativamente a outros processos de construção desenvolvidos anteriormente, que resultam da utilização de uma resina condutora. Neste caso, é mais relevante a versatilidade do processo de construção desenvolvido, pois este permite a construção de eléctrodos com as mais diversas configurações, adequadas para diferentes finalidades, designadamente, miniaturizações, dispositivos para medições em pequenos volumes de amostras e detectores de fluxo para análise por injecção em fluxo.

Na globalidade, o trabalho desenvolvido constitui uma contribuição para tornar mais acessível a construção própria de eléctrodos selectivos de iões, e tornar a potenciometria acessível a qualquer laboratório, uma vez que o proces-

so de construção obtido, além de fácil e económico, é globalmente muito versátil. Na realidade, com os mesmos corpos de eléctrodos podem-se construir eléctrodos quer de membrana cristalina quer de condutor móvel (membrana de PVC), podendo-se mudar facilmente de sensor para obter sensibilidade a uma nova espécie; esta versatilidade só encontra algum paralelismo no eléctrodo designado por Selectrode de Ruzicka.

APENDICE

ARTIGOS E COMUNICAÇÕES ELABORADOS COM RESULTADOS APRESENTADOS NESTA TESE

Os resultados contidos nesta tese serviram de base à elaboração dos seguintes artigos e comunicações, na totalidade ou em parte*:

- e Adélio A.S.C. Machado

Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo de Cobre(II) com Suporte de Resina Condutora

Rev. Port. Quim., **24**, 156, 1982

- e Adélio A.S.C. Machado

Avaliação de um Eléctrodo Comercial Sensível a Anião Cloreto com Membrana de Hg_2Cl_2/HgS

Rev. Port. Quim., **21**, 61, 1982

*- e Adélio A.S.C. Machado

Inexpensives ISE's with Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Conductive Epoxy

em J. Albaiges (Ed.), **Analytical Techniques in Environmental Chemistry**, vol. 2, Pergamon Press, 1982, p. 419

- e Adélio A.S.C. Machado

Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo para Catião Chumbo(II) com Suporte de Resina Condutora

Rev. Port. Quim., submetido (1985)

- e Adélio A.S.C. Machado

Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo para Catião Cádmio(II) com Suporte de Resina Condutora

Rev. Port. Quim., em processo de submissão (1985)

- e Adélio A.S.C. Machado

Chloride Electrode Based on Hg_2Cl_2/HgS Applied to Electrically Conductive Epoxy

Analyst , em processo de submissão(1985)

- e Adélio A.S.C. Machado

Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo para Anião Brometo com Sensor de Hg_2Br_2/HgS Aplicado em Resina Condutora

Portugaliæ Electrochim. Acta, em processo de submissão (1985)

- e Adélio A.S.C. Machado

Eléctrodos Selectivos de Iões Cu(II), Cd(II), e Pb(II), com Suporte de Resina Condutora

Resumo das Comunicações do 4º Encontro Nacional de Química, Comunicação PC79, Lisboa, 1981

- e Adélio A.S.C. Machado

Interferencia de Halogenetos no ESI com Sensor de CuS/Ag_2S com Suporte de Resina Condutora

Resumo das Comunicações do 4º Encontro Nacional de Química, Comunicação PC63, Lisboa, 1981

- e Adélio A.S.C. Machado

Chloride Electrode Based on Hg_2Cl_2/HgS Applied to Electrically Conductive Epoxy

Proceedings of the International Symposium on Electroanalysis in Biomedical Environmental and Industrial Sciences, paper 4, Cardiff, Wales, U.K., 1983

- e Adélio A.S.C. Machado

Eléctrodo Selectivo de Catião Potássio com Sensor Imobilizado em PVC Aplicado a um Suporte de Resina Condutora

Resumo das Comunicações da 4ª Reunião Nacional de Electroquímica, Comunicação C 30.4 , Braga, 1983

- e Adélio A.S.C. Machado, Josep M. Paulis e Salvador Alegret

Construccion de un Electrodo Selectivo para Cation Plata(I) de Membrana Heterogénea con Suporte de Perspex

Programa y Comunicaciones de la Sexta Reunion del Grupo de Electroquimica de la R.S.E.Q., Comunicação E-12, La Manga del Mar Menor, 1983

- e Adélio A.S.C. Machado

Eléctrodo Sensível a Catião Cálcio com Sensor Imobilizado em PVC Aplicado a um Suporte de Resina Condutora

Resumo das Lições Plenárias e das Comunicações ao 7º Encontro Nacional de Química (Sector de Investigação), Comunicação CO 5, Lisboa, 1984

*-, Adélio A.S.C. Machado e Luis A. M. Salvador

Avaliação de um Eléctrodo Comercial de Hg_2Cl_2/HgS

Resumo das Comunicações à 2ª Reunião Nacional de Electroquímica, Comunicação C5, Coimbra, 1981

*- e Adélio A.S.C. Machado

Inexpensives ISE's with Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Conductive Epoxy

Abstracts of the 2nd International Congress in Environmental Chemistry, Comunicação 47, Barcelona, 1981

*Corina L.V.A. Fernandes, - e Adélio A.S.C. Machado

Avaliação Perliminar de um Eléctrodo Comercial Sensível a Brometo com Sensor de Sais de Mercúrio

Resumo das Comunicações ao 5º Encontro Nacional de Química, Comunicação C 31.12, Porto, 1982

*Adélio A.S.C. Machado e -

Construção de Eléctrodos Selectivos de Iões de Membrana Cristalina

Resumo das Comunicações ao 5º Encontro Nacional de Química, Comunicação Convidada CC 4, Porto, 1982

*- e Adélio A.S.C. Machado

General and Inexpensive Technique for Construction of ISE's

Abstracts of Communications to the 7th International Conference on Chemical Education, Montpellier, Comunicação 5.4, 1983

*S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, M. Blanco,, A. Florido, - e Adélio A.S.C. Machado e J. Paulis

General Technique For Construction of ISE's with a PVC Membrane Applied on Conductive Epoxy Support

Abstracts Communications of the 3rd International Congress in Environmental Chemistry, Comunicação 10 P, Barcelona, 1984